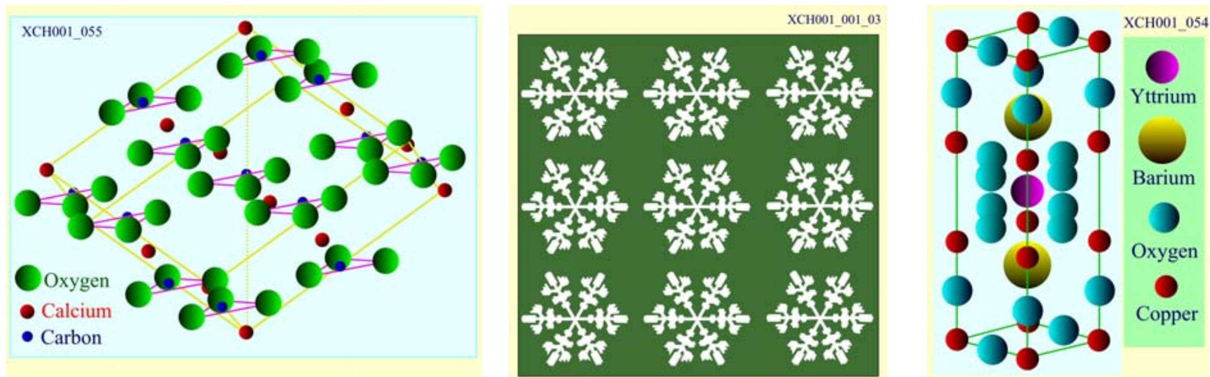
绪　论

一 固体物理的研究对象

固体物理是研究固体的结构及其组成粒子（原子、离子、电子之间相互作用与运动规律以阐明其性能与用途的学科。

☛ 固体分类

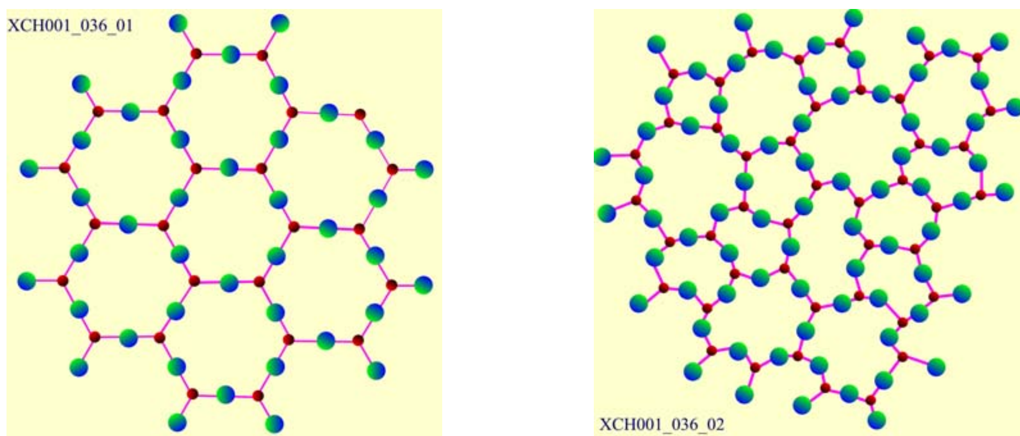
晶体（晶态）：原子按一定的周期排列规则的固体（长程有序），例如：天然的岩盐、水晶以及人工的半导体锗、硅单晶都是晶体；



图XCH001_055 和图XCH001_0001_03 是$CaCO_3$和雪花结晶的结构，图XCH001_055 是高温超导体YBaCuO晶体的结构。

非晶体（非晶态）：原子的排列没有明确的周期性（短程有序），如：玻璃、橡胶、塑料。

图XCH001_036_01 和图XCH001_036_02 分别是Be_2O_3单晶和非晶结构。



准晶体：1984 年 Shechtman 等人报导了用快速冷却方法制备的 AlMn 合金中的电子衍射图中，发现了具有五重对称的斑点分布，斑点的明锐程度不亚于晶体的情况，提出介于晶体和非晶体之间的新的状态，称为准晶态。

理想晶体：内在结构完全规则的固体，又叫做完整晶体；

实际晶体：固体中或多或少地存在有不规则性，在规则（排列）的背景中尚存在微量不规则性的晶体则做近乎完整的晶体。

二 固体物理的发展过程

晶体具有规则性的几何形状和晶体外形的对称性与其他物理性质之间有一定联系；晶体外形的规则性是内部规则性的反映。

☛ 十七世纪惠更斯（试图以椭球堆积的模型来解释方解石的双折射性质和解理面；

☛ 十八世纪，阿羽依认为方解石晶体是由一些坚实的、相同的、平行六面形的小“基石”有规则地重复堆集而成的在这个基础上；

☛ 十九世纪中叶，布喇菲发展了空间点阵学说，概括了晶格周期性的特征。

☛ 十九世纪末叶；费多洛夫，熊夫利、巴罗等独立地发展了关于晶体微观几何结构的理论体系，为进一步研究晶体结构的规律提供了理论依据，根据所积累的大量实验事实在十九世纪人们还总结了若干重要的经验规律例如关于晶体比热的杜隆珀替定律，关于金属导热和导电性质的魏德曼－佛兰兹定律，为了进一步了解这些经验规律的实质，出现了一些学说。

☛ 本世纪初特鲁德和洛伦兹建立了经典的金属自由电子论等，本世纪初，近代物理学的发展，使人们对固体的认识进入了一个新的阶段、当时，X 射线提供了人类直接窥探晶体内部结构的工具。

☛ 1912 年，劳厄首先指出晶体可以作为 X 射线的衍射光栅通过大量实验工作和数据分析，对晶体结构有了较深入的了解，也证实了空间群理论。

☛ 量子理论使人们能够更加深入和比较正确地描述晶体内部微观粒子的运动过程。爱因斯坦引进量子化的概念来研究晶格振动；在特鲁德和洛伦兹的金属自由电子论的基础上，索末菲发展了固体量子论；此外，费米发展了统计理论。这些为尔后研究晶体中电子运动的过程指出了方向。

☛ 20 世纪三十年代，研究了关于晶体中电子能量状态、电子运动规律以及晶体中原子的热运动和热缺陷的研究工作。人们对固体的认识开始由表及里，由宏观到微观，由定性到定量，由现象到本质。在这些研究的基础上，逐渐地建立了固体电子态理论（能带论）和晶格动力学。固体的能带论提出了导电的微观机理，指出了导体与绝缘体的区别，并断定有一类固体，它们的导电性质介于两者之间 —— 半导体。

☛ 20 世纪四十年代末、五十年代初，以诸、硅为代表的半导体单晶的出现并制成了晶体三极管，进而产生了半导体物理。这标志着固体物理学发展过程又一飞跃。半导体物理的带动了固体物理获得了大发展，半导体器件以及其他固体器件的发展、特别是尔后集成电路的发展使无线电电子技术、计算技术、自动控制技术发生了空前的革新，并且推动了宇宙航行（宇航）、原子能利用和生产全盘

自动化等等的发展。在这过程中，生产的发展和军事国防的需要以及其他学科的发展对固体物理学的发展起着很大的促进作用，而固体物理本身的研究水平无论在实验方法上或在理论分析上也适应了客观的要求例如高速飞行火箭导弹、原子反应堆等需要耐高温、耐辐射、强度高、质地轻的固体材料，人们通过对钛、钒、锆、钼、铌、钽等的研究，研制出了多种多样的特殊合金以及其他材料以适应需要。为了获得高纯度、高熔点的材料，相应地发展了真空感应熔炼、区域熔炼等制备技术。为了获得性能优异、种类各别的单晶体，这就发展了晶体生长的一些方法。为了获得起硬材料，又发展了超高压技术，制备出了人造金刚石和立方氮化硼晶体。超快速、超小型电子计算技术、遥感技术等对固体元件不断地提出新的要求，促使人们利用固体内部电子运动的复杂规律，制造出许多新的元件，例如半导体元件、铁氧体元件、磁膜、磁泡、铁电体元件、超导体元件等集成电路就是从这里演变发展出来的为了适应微波低噪音放大的要求，曾经出现过固体量子放大器（脉冲）。

☛ 1960 年 7 月出现的红宝石激光器就是由红宝石脉冲改造而成的。激光技术的发展又对固体的电光、声光和磁光器件不断地提出新要求。光纤维通信技术的出现又提出了发展集成光路的要求，预计集成光路的发展又将引出光电子计算技术和光信息处理的新方向．这一切促进着国防及国民经济中尖端技术的蓬勃发展。

固体物理学、尖端技术和其他学科的发展相互推动、相辅相成的作用，反映在上述的固体新材料与新元件的发现和使用上．新技术和其他学科的发展，也为固体物理学提供了空前有利的研究条件。在原子能技术、超导体技术和磁学研究的相让推动下，强磁场技术不断地在发展着，并且被用来研究固体中电子在磁场作用下的运动规律．原子能技术所提供的放射性同位素和中子射线。一直是研究固体性质的重要工具而激光技术的发展又提供了对固体中光散射研究的新手段。火箭技术、同位素分离技术等促进了液化技术的发展，使得液氦的供应为广泛地在低温下探索固体内部的复杂规律提供了有利条件，从而使半导体、超导体、磁性材料、顺磁共振、核磁共振等研究工作更加深入电子谱仪和用高真空技术的发展为表面物理提供了重要条件激光技术和激光物理的发展也是如此，例如，由此出现了固体非线性光学的领域。又例如，激光和低温相结合，用以研究半导体中的激子。出现了电子一空穴液的新型量子液。固体中的激光散射对研究固体中的元激发以及铁电相变等起着促进作用。推动了固体物理向纵深发展。总之，新技术和新理论的相互孕育、相互促进，不断地丰富了固体物理学的研究内容。深入地揭示了固体内部的奥秘，也进一步促进了电子学技术、计算技术、自动控制技术、遥感技术、激光技术、光通信技术等等的发展，并且使得有关的技术可能达到电路集成化乃至光路集成化。

三 固体物理的学科领域

固体物理学的研究范围极广，不仅研究高纯度的完整晶体也研究杂质、缺陷对金属、半导体、电介质、磁性材料以及其他固体材料性能的影响；不仅深入探索金属、半导体、电介质、磁性物质、发光材料等等在一般条件下的各种性质，也探入探来这些材料在强磁场、强辐射、超高压、极低温等特殊条件下的各种现象；不仅发展新材料和新器件，也发展制备材料和器件的新工艺和新理论。固体物理学同时也负担着许多重要的理论课题，例如超导理论、多体理论、非晶态理论、表面理论、催化的微观理论、断裂微观理论、强光与物质相互作用理论等等。

随着生产及学科的发展，固体物理领域已经形成了像金属物理、半导体物理、晶体物理和晶体生长、

磁学、电介质（包括液晶）物理、固体发光、超导体物理、固态电子学和固态光电子学等十多个子学科。这些子学科各自担负着特殊的研究任务，已发展成为相对地独立的分支进入七十年代以来，学科之间的相宜渗透愈益深入，新技术、新方法的综合利用使得新现象层出不穷，同时，为了适应新时代的要求，固体物理的本身（内核）又在迅速发展中，主要有以下几个方面.

1. 研究固体中的元激发及其能谱（例如，固体的激光光谱）以更深入、更详细地分析固体内部的微观过程．揭示固体内部的微观奥秘这方面的研究也将使人们认识光与物质相互作用的规律，掌握光子与固体中元激发耦合所形成的各种混态及其性质，从而掌握光在固体中传输时所发生的微观过程。这对于发展固态的光电子器件乃至固态光子学有重要意义；

2. 研究固体内部原子间结合力的综合性质与复杂结构的关系，掌握缺陷形成和运动以及结构变化（相变）的规律，从而发展多功能的复合材料以适应新的需要；

3. 研究在极低温，超高压、强磁场、强辐射条件下固体的性质这主要是为发展新的能源和能量转换方式提供技术准备，也为满足种种特殊条件所需要的材料和器件创造条件；

4. 表面物理——在研究体内过程的基础上进入了固体表面（界面）的研究，半导体实际界面的研究在改善和稳定半导体器件性能上已显示锐利的锋芒。表（界）面的研究对固体（金属）材料防腐蚀、防断裂有重要作用。表面物理的研究将揭示出化学催化的微观机制，在半导体物理、金属物理的基础上发展出来的表面物理将在物理与化学、生物学等一些学科之间构成重要的边缘学科；

5. 非晶态物理——在研究晶态的基础上开始进入非晶态的研究，即研究非晶体中原子、电子的微观过程。预料从这里将发展出价廉物美的新器件。这方面的研究将引导到液态物理的发展。

四 固体物理的研究方法

固体物理主要是一门实验性学科。为了阐明所揭示出来的现象之间内在的本质联系，需要建立和发展关于固体的微观理论。

固体（晶体）是一个很复杂的客体，每一立方米中包含有约 10^{23}个原子、电子，而且它们之间的相互作用相当强．固体的宏观性质就是如此大量的粒子之间的相互作用和集体运动的总表现。在研究固体的客观规律时，必须针对某一特殊过程，抓住主要矛盾，突出主要因素来进在分析研究。

1. 根据晶体中原子（分子）规则排列的主要特点，抽象出理想的周期性（尽管理想的完整晶体是没有的），建立晶格动力学理论，此后引入声子的概念，能够很好地阐明固体的低温比热和中子衍射谱；

2. 从对金属的研究，抽象出电子公有化的概念，再用单电子近似的方法建立能带理论。由此发展出一系列的合金材料，特别是发现了半导体，制备出优异的半导体材料和半导体器件乃至建立了半导体物理；

3. 在研究物质的铁磁性时，重点地研究了电子与声子的相互作用，阐明低温磁化强度随温度变化的规律；

4. 在超导的理论研究中也着重研究了电子和声子的相互作用，1957 年巴丁、库柏和施里弗提出了重要概念，建立了超导电性的微观理论：由于电子和声子的相互作用在电子之间产生间接的吸引力，从而形成库柏电子对，库柏对的凝聚表现为超导电相变。它促进了超导电性的理论和实验的研究，在此基础上又发现了超导体中的库柏对以及单粒子的隧道效应和约瑟夫逊效应，为超导体的技术应用开辟了广泛的前景。实际上，从五十年代末期以来，量子场论和量子统计方法的应用，促进了固体理论的发展。

在自然科学的理论探索中，科学的抽象、科学的假说是不可缺少的手段。现在，固体物理学又发展到了一个新的阶段，进入了关于固体中元激发、表面状态和非晶态固体的研究，问题是更加复杂了。晶格动力学和固体电子论在新的条件下必须要发展，因此，更需要采用恰当的科学假设和科学抽象来发展新的理论。

第一章 晶体结构

★ 晶体（单晶）：晶态固体，例如金属、岩盐等等具有一定的熔点；

实验表明：晶体是在微米量级范围内，三维空间方向上有序排列的原子构成的固体，即长程有序。在熔化过程中，晶态固体的长程有序解体时对应着一定的熔点。

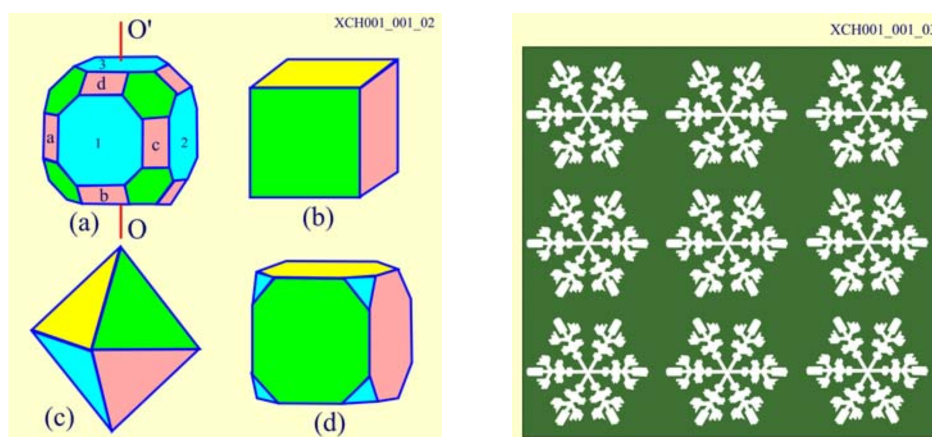
—— 晶体的规则外形

最显著的特点是晶面有规则、对称地配置。一个理想完整的晶体，相应的晶面的面积相等。

单晶体的晶面往往组合成晶带(a-1-c-2)，晶带中的晶棱(晶面的交线)相互平行，其方向 OO’称为该晶带的带轴，重要的带轴通常称为晶轴。如图 XCH001_001_02 中（a）所示。

在不同热力学条件下生长的同一品种的晶体外形可能不同，图 XCH001_02 所示的（b）、（c）、（d）分别给出了在不同生长条件下得到的 NaCl 晶体的外形。这表明，晶体的大小和形状受晶体生长时外界条件的影响，因此，它们不是晶体品种的特征因素。

晶体外形中不受外界条件影响的特征因素是其晶面角守恒，即属于同一品种的晶体，两个对应的晶面间夹角恒定不变，称为面角守恒定律。晶体常具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质，这样的晶面称为解理面。



★ 雪花结晶花样

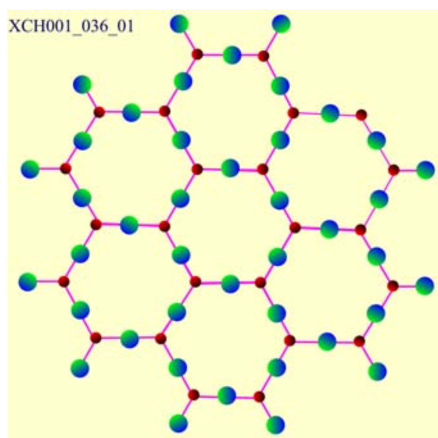
雪花为六角形白色结晶体。空气中所含水汽多少及温度高低等不同，所形成的雪花的形状也不同。这里只画出了其中一种。如图 XCH001_001_03 所示。

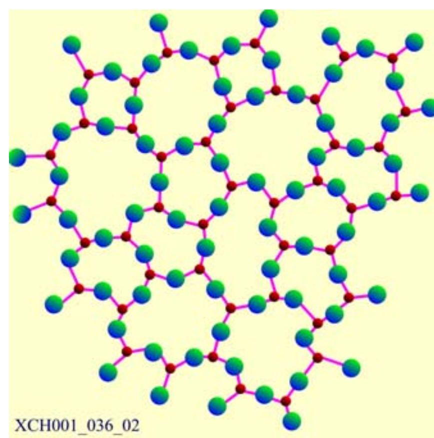
★ 非晶体（非晶）：非晶体是在微米量级范围内，三维空间方向上原子无序排列构成的固体 —— 长程无序。

非晶态固体又叫做过冷液体，它们在凝结过程中不经过结晶（即有序化）的阶段，非晶体中分子与

分子的结合是无规则的。

★ Be_2O_3晶体与Be_2O_3玻璃的内部结构





—— 如图XCH001_036_01~02 所示描绘了Be_2O_3晶体和 Be_2O_3玻璃的内部结构。由图可以看出，两者间具有显著的不同，组成Be_2O_3晶体的粒子在空间的排列具有周期性，是长程有序的；

而Be_2O_3玻璃中的粒子只有在近邻的范围内的粒子间保持着一定的短程有序，当隔开三、四个粒子后就不再保持这种关系，由于键角键长的畸变破坏了长程序，形成无规则网络。晶格结构已不复存在。这是非晶态的显著而重要的特征。

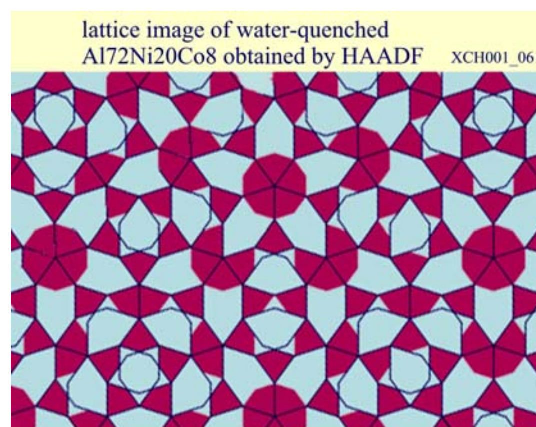
★ 晶格 —— 晶体中原子排列的具体形式，称为晶体格子。

原子、原子间距不同，当有相同的排列规则，则这些原子构成的晶体具有相同的晶格（如 Cu 和 Ag；Ge 和 Si 等等）。

★ 多晶体（多晶）：由两个以上的同种或异种单晶组成的结晶物质。其中各单晶通过晶界结合在一起的。多晶由成千上万的晶粒构成，晶粒的尺寸大多在厘米级至微米级范围内变化，多晶没有单晶所特有的各向异性特征。

★ 液晶：一些晶体当加热至某一温度 T_1 时转变为介于固体与液体之间的物质，在一维或二维方向上具有长程有序。当继续加热至温度 T_2 时，转变为液体，这种材料可以用于显示器件。

★ 准晶体：1984 年Shechtman等人用快速冷却方法制备的AlMn准晶体。用XRD测得一种介于晶体和非晶体结构之间的物质结构。如图XCH001_061 所示的是 lattice image of water-quenched $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ obtained by the High Angle Annular Dark Field method (HAADF)

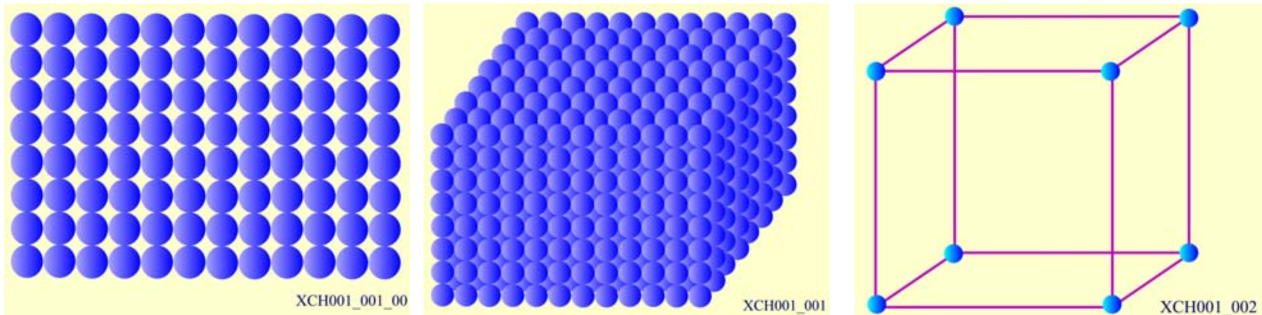


§1.1 一些晶体的实例

1. 简单立方晶格

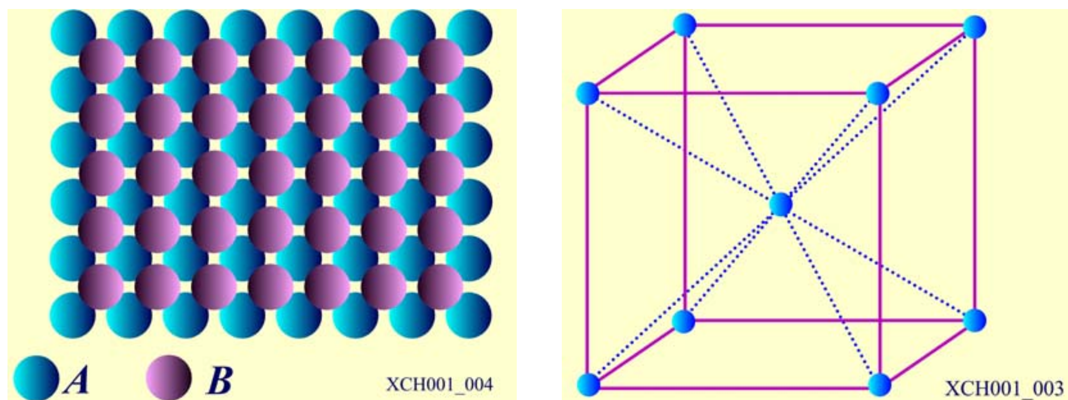
原子球在一个平面内呈现为正方排列，如图 XCH001_001_00 所示。

这样的原子层叠加起来得到简单立方格子，如图 XCH001_001 所示。用原点表示原子的位置，即得到其相应的晶格结构，如图 XCH001_002 所示。



2. 体心立方晶格

体心立方晶格结构如图 XCH001_003 所示。其原子球排列形式如图 XCH001_004 所示



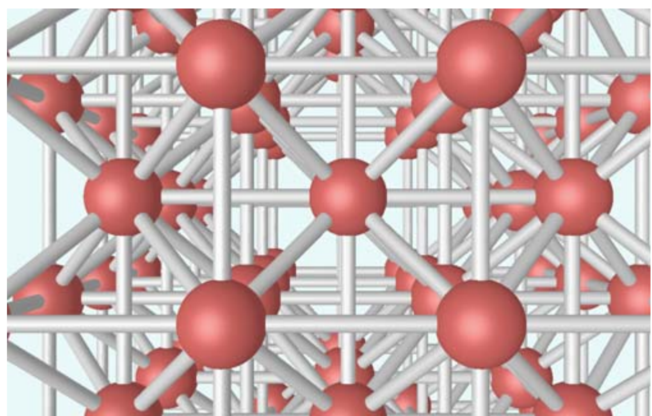
—— 体心立方原子球排列的方式可以表示为：AB AB AB ······

体心立方晶格中，A 层中原子球的距离等于 A－A 层之间的距离，要做到这一点 A 层原子球的间隙：$\Delta = 0.31\, r_0$，r_0 原子球的半径。

—— 具有体心立方晶格结构的金属：

Li、Na、K、Rb、Cs、Fe 等

如图所示为 Fe 体心立方晶格结构。



3. 六角密排晶格

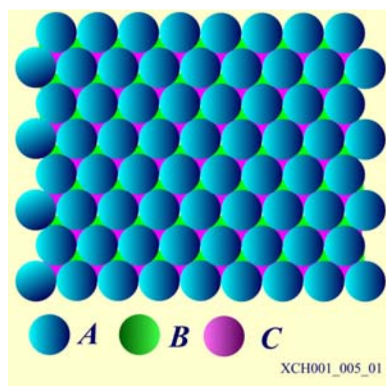
原子在晶体中的平衡位置，排列应该采取尽可能的紧密方式，相应于结合能最低的位置。

一个原子的周围最近邻的原子数，可以被用来描写晶体中粒子排列的紧密程度，这个数称为配位数。

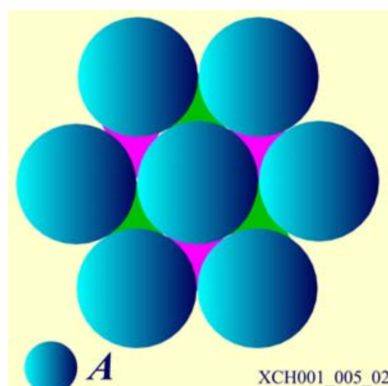
晶体中最大的配位数和可能的配位数的数目

晶体由全同的一种粒子组成，将粒子看作小圆球，则这些全同的小圆球最紧密的堆积称为密堆积；密堆积所对应的配位数，就是晶体结构中最大的配位数。

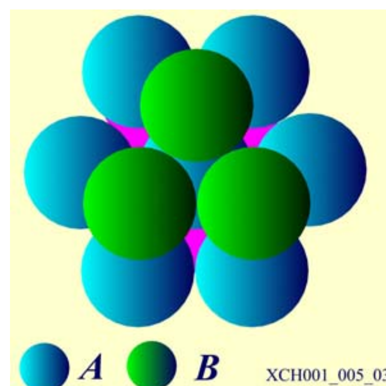
全同的小圆球平铺在平面上，任一个球都与 6 个球相切。每三个相切的球的中心构成一等边三角形，并且每个球的周围有 6 个空隙，如图 XCH001_005_01。



XCH001_005_01



XCH001_005_02



XCH001_005_03

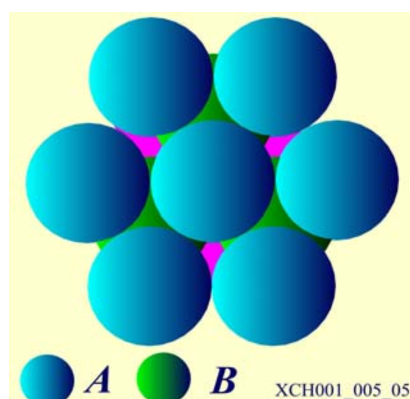
—— 这样构成一层，计为 A 层，如图 XCH001_005_02

—— 第二层也是同样的铺排，计为 B 层

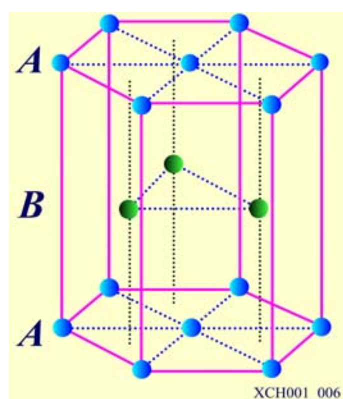
—— 第三层也是同样的铺排，计为 C 层；

把 B 层的球放在 A 层相间的 3 个空隙里，第二层的每个球和第一层的三个球紧密相切，如图 XCH001_005_03。

第三层 —— C 层有两种不同的堆法。



XCH001_005_05



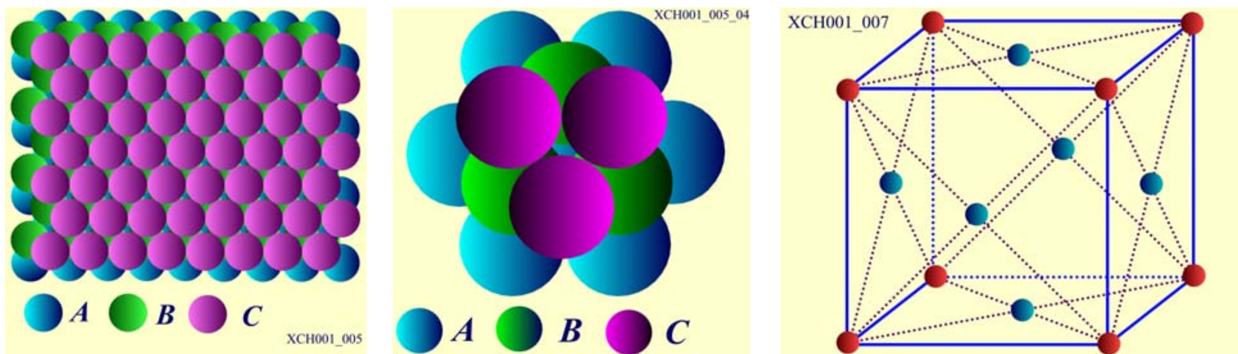
XCH001_006

★ C 层原子排列之一——六角密排晶格

原子球排列方式：AB AB AB …… 形成，如图 XCH001_005_05 所示。在层的垂直方向是 6 对称性的轴，这个垂直方向的轴就是六角晶系中的 c 轴，如图 XCH001_006。

Be、Mg、Zn、Cd 具有六角密排晶格结构。

4. 面心立方晶格

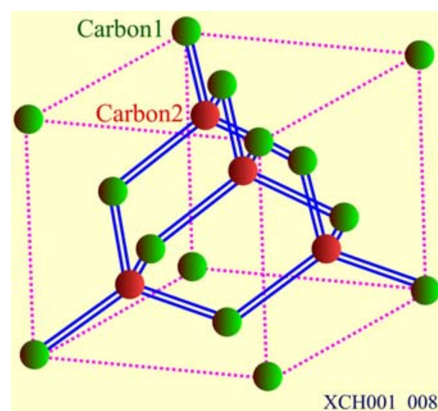


★ C 层原子排列之二—— 面心立方晶格

原子球排列方式：ABC ABC ABC …… 形成面心立方晶格，如图 XCH001_005 所示。

层的垂直方向是对称性为 3 的轴，如图 XCH001_007 所示，就是立方体的空间对角线。

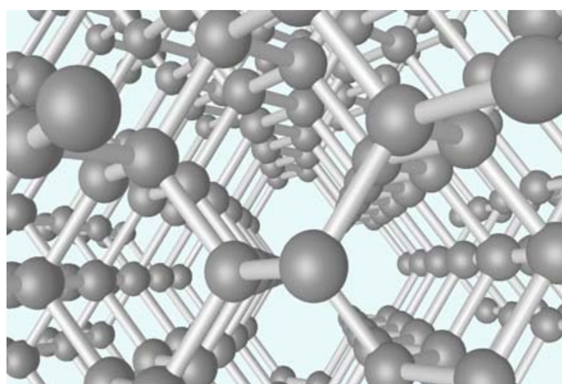
Cu、Ag、Au、Al 具有面心立方晶格结构；

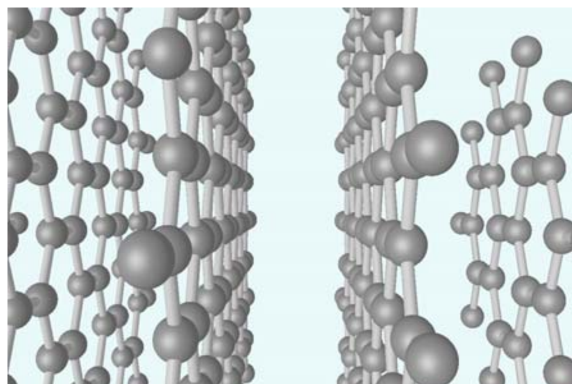


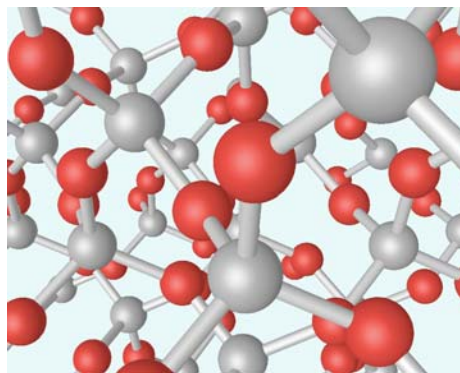
5. 金刚石晶格结构

金刚石由碳原子构成，在一个面心立方原胞内还有四个原子，这四个原子分别位于四个空间对角线的 1／4 处。一个碳原子和其它四个碳原子构成一个正四面体。如图 XCH001_008 所示。

如图所示为金刚石和石墨晶格结构。





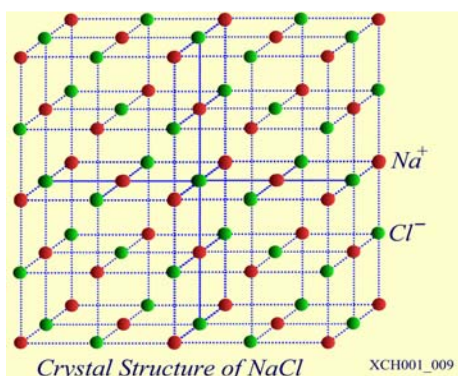


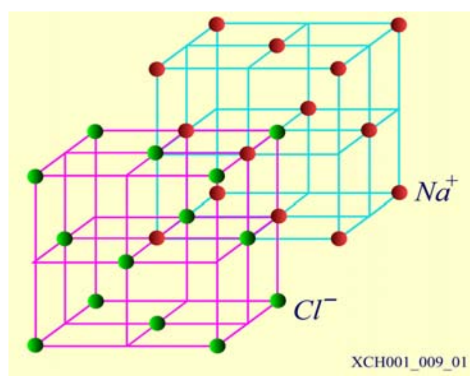
重要的半导体材料，如 Ge、Si 等，都有四个价电子，它们的晶体结构和金刚石的结构相同。

如图所示为 Silicon 晶格结构。

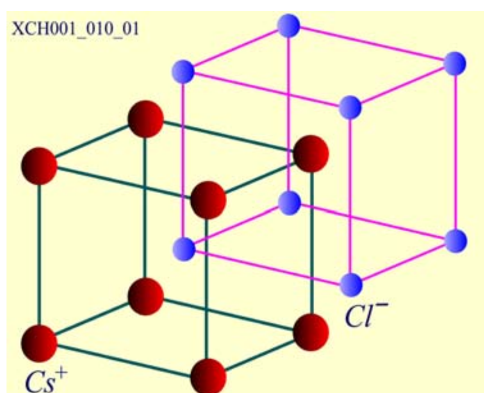
6. 几种化合物晶体的晶格

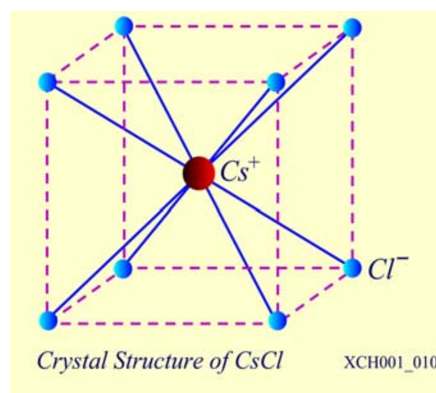
★ NaCl 晶体的结构：如图 XCH001_009 所示。





氯化钠由Na^+和Cl^-结合而成，是一种典型的离子晶体，它的结晶学原胞如图所示Na^+构成面心立方格子；Cl^-也构成面心立方格子。两个面心立方子晶格各自的原胞具有相同的基矢,只不过互相有一位移。

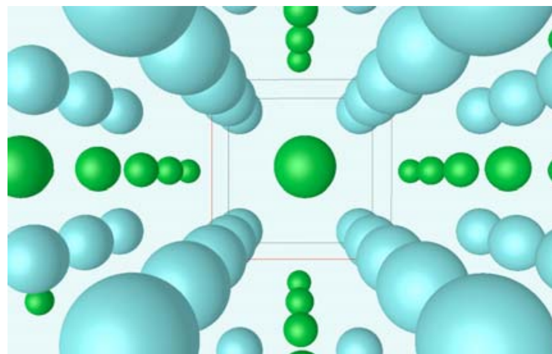




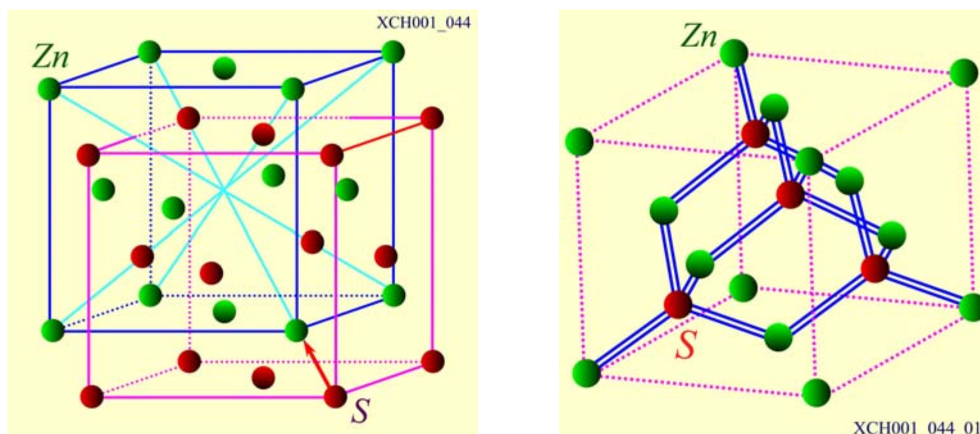
★ CsCl 晶体的结构

CsCl 是一种典型的离子晶体，其结晶学原胞如图 XCH001_010 所示。CsCl 结构是由两个简立方的子晶格彼此沿立方体空间对角线位移 1／2 的长度套构而成。

—— CsCl 晶体中原子排列如图所示



★ ZnS 晶体的结构



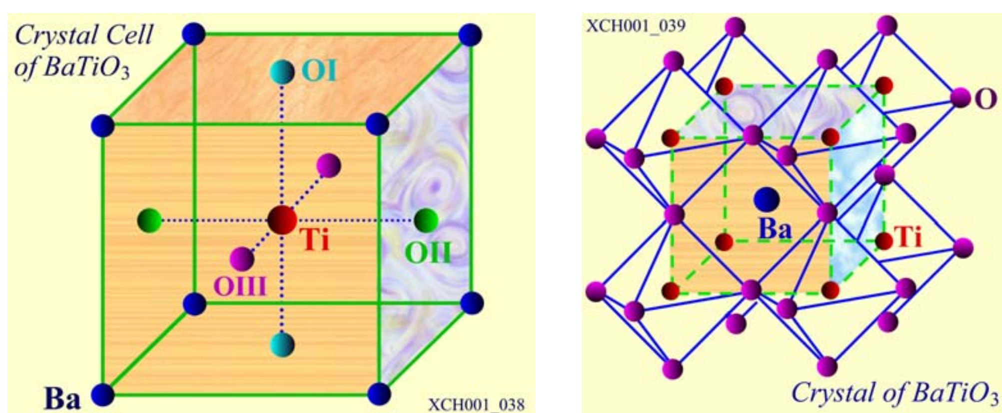
立方系的硫化锌具有和金刚石类似的结构，其中硫和锌分别组成面心立方结构的子晶格而沿空间对角线位移 1／4 的长度套构而成。这样的结构统称闪锌矿结构。如图 XCH001_044_01 所示。

—— 许多重要的化合物半导体，如锑化铟、砷化镓等都是闪锌矿结构，在集成光学上显得很重要的磷化铟也是闪锌矿结构。

★ 钙钛矿结构

钙钛矿结构是指钛酸钙（$CaTiO_3$）的结构。现在发现，许多重要的介电晶体，例如，钛酸钡（$BaTiO_3$）、锆酸铅（$PbZrO_3$）、铌酸锂（$LiNbO_3$）、钽酸锂（$LiTaO_3$）等都属于这种类型的结构。

钛酸钡的晶胞如图 XCH001_038 所示。在立方体的项角上是钡（Ba），钛（Ti）位于体心，面心上是三组氧（O）。三组氧（OI，OII，OIII）周围的情况各不相同，整个晶格是由 Ba、 Ti 和 OI、 OII、OIII 各自组成的简立方结构子晶格（共 5 个）套构而成的 —— 钙钛矿结构。



如果把 OI、OII、OIII 连结起来，它们构成等边三角形；整个原胞共有 8 个这样的三角形面，围成一个八面体，称为氧八面体。如图 XCH001_039 所示。整个结构又可看作为氧八面体的排列。从图看出，钡（Ba）则在 8 个氧八面体的间隙里。

钙钛矿型的化学式可写为ABO_3，其中A一般代表二价或一价的金属，B代表四价或五价的金属。常

把BO_3称为氧八面体基团。氧八面体是钙钛矿型晶体结构上的特点，它与这类晶体的一些重要物理性质很有关系。实际上，许多具有亚铁磁性的晶体（通称铁氧体），也具有氧八面体结构，但不属钙钛矿型。氧八面体结构和金刚石或闪锌矿型中的正四面体结构是固体物理领域中很受重视的两大典型结构。

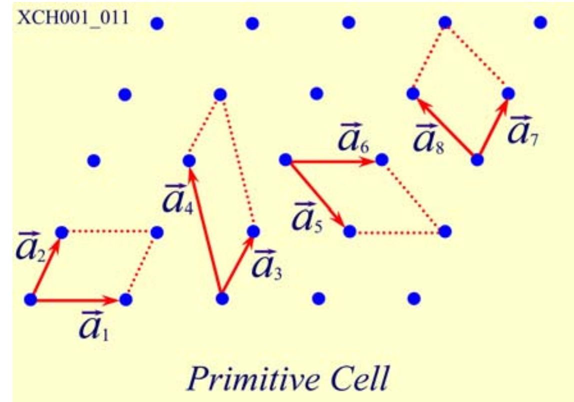
§ 1.2 晶格的周期性

1. 晶格周期性的描述 — 原胞和基矢

晶格的共同特点是具有周期性，可以用原胞和基矢来描述。

★ 原胞：一个晶格中最小重复单元（体积最小）

如图 XCH001_011 所示。



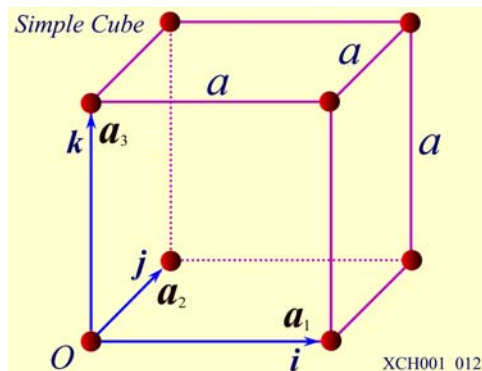
★ 基矢：原胞的边矢量，三维格子的重复单元是平行六面体，$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 是重复单元的边长矢量

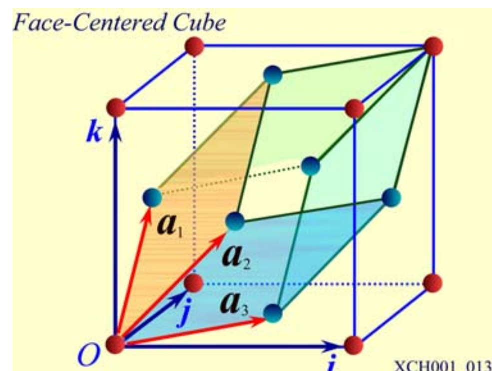
★ 单胞（结晶学元胞）：为了反映晶格的对称性，常取最小重复单元的几倍作为重复单元。

单胞的边在晶轴方向，边长等于该方向上的一个周期，代表单胞三个边的矢量称为单胞的基矢。

★ 基矢：$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 表示单胞的基矢。在一些情况下，单胞就是原胞，而在一些情况下，单胞不是原胞。

例如面心立方晶格，如图 XCH001_013 所示。





原胞基矢：

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i})$$，原胞的体积 $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

单胞基矢：

$$\vec{a} = a\vec{i}$$

$$\vec{b} = a\vec{j}$$，单胞的体积 $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = a^3$

$$\vec{c} = a\vec{k}$$

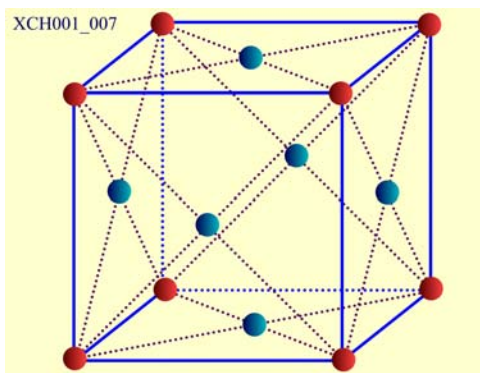
2. 简单晶格

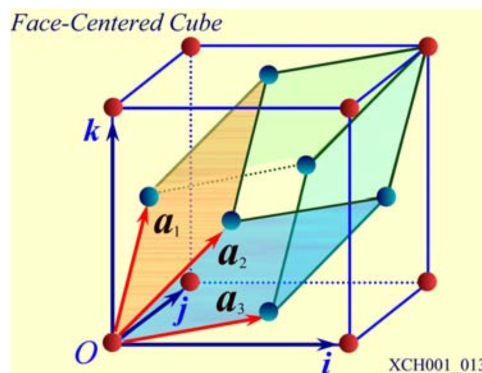
简单晶格中，某一个原胞只包含一个原子，所有的原子在几何位置和化学性质上是完全等价的。碱金属具有体心立方晶格结构；Au、Ag 和 Cu 具有面心立方晶格结构，它们均为简单晶格。

★ 简单立方晶格

如图 XCH001_012 所示，原胞为简单立方晶格的立方单元，基矢：$\vec{a}_1 = a\vec{i}$，$\vec{a}_2 = a\vec{j}$，$\vec{a}_3 = a\vec{k}$

原胞体积：$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$ —— 原胞中只包含一个原子。





★ 面心立方晶格

如图 XCH001_007 和 XCH001_013 所示，八个顶角上各有一个原子，六个面的中心有 6 个原子故称面心立方。

由立方体的顶点到三个近邻的面心引三个基矢：$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

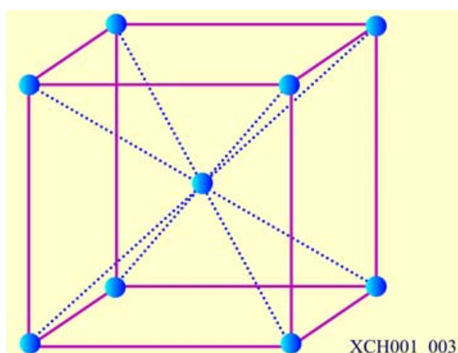
基矢：$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i})$，原胞的体积 $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$，原胞中只包含一个原子。

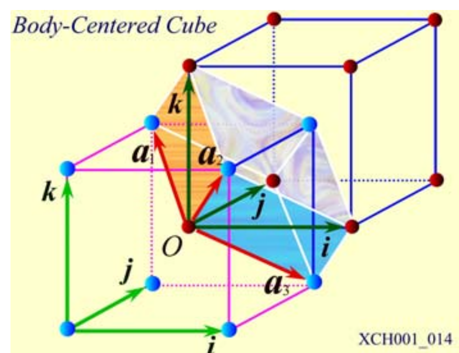
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

★ 体心立方晶格

体心立方：除顶角上有原子外，还有一个原子在立方体的中心，故称体心。就整个空间的晶格来看，完全可把原胞的顶点取在原胞的体心上。这样心就变成角，角也就变成心。如图 XCH001_014 所示。

由立方体的中心到三个顶点引三个基矢：$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$





$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

基矢：$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$ ，$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$ —— 所以包含一个原子。

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

3，复式晶格

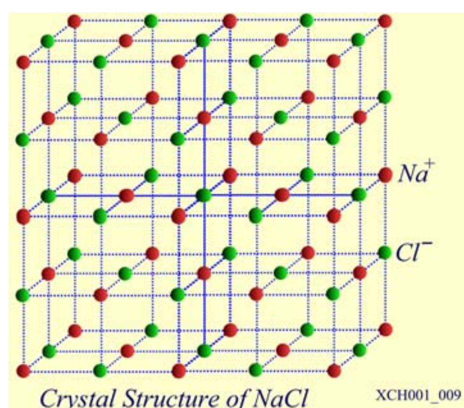
复式格子包含两种或两种以上的等价原子。

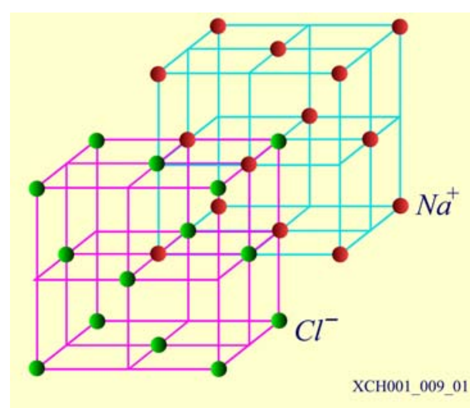
一种是不同原子或离子构成的晶体，如：NaCl、CsCl、ZnS 等；

一种是相同原子但几何位置不等价的原子构成的晶体，如：具有金刚石结构的 C、Si、Ge 以及具有六角密排结构的 Be、Mg、Zn 等；

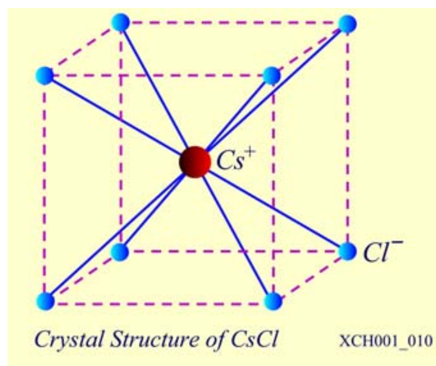
复式格子的特点：不同等价原子各自构成相同的简单晶格（子晶格），复式格子由它们的子晶格相套而成。

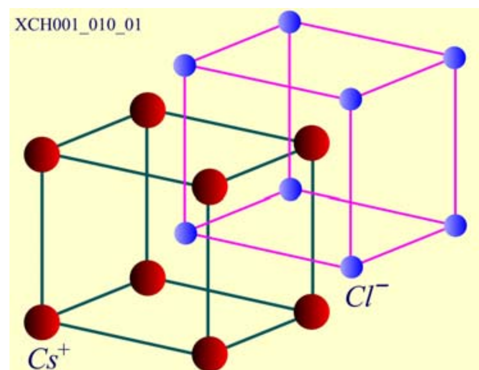
★ NaCl由Na^+和Cl^-结合而成（如图XCH001_009 所示。），是一种典型的离子晶体，Na^+构成一个面心立方晶格；Cl^-也构成相同的一个面心立方晶格。两个面心立方子晶格各自的原胞具有相同的基矢，由它们相套形成NaCl复式晶格。



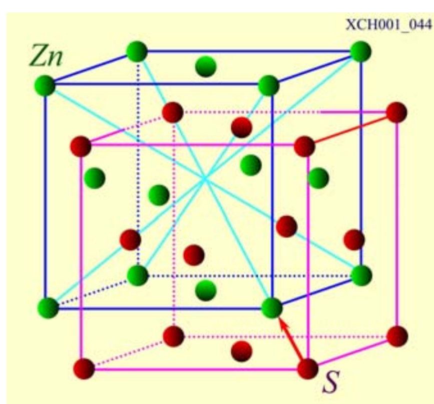


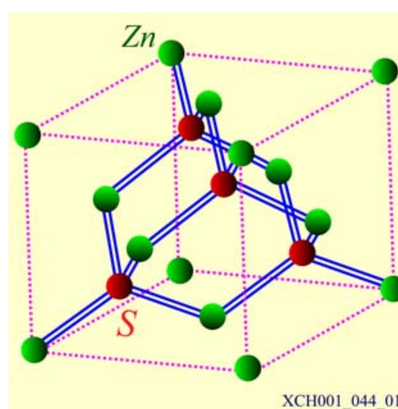
★ *CsCl* 结构是由两个简立方的子晶格彼此沿立方体空间对角线位移 1/2 的长度套构而成。如图 XCH001_010 所示。



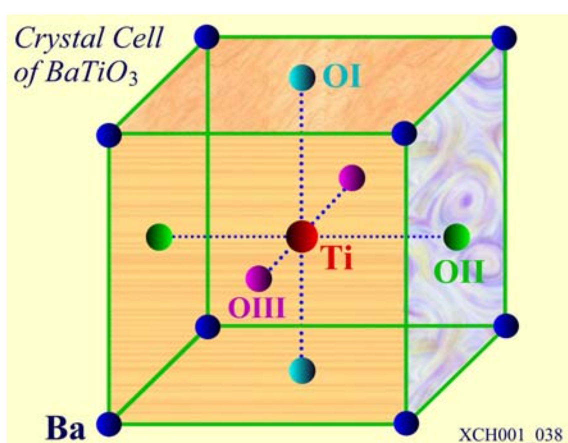


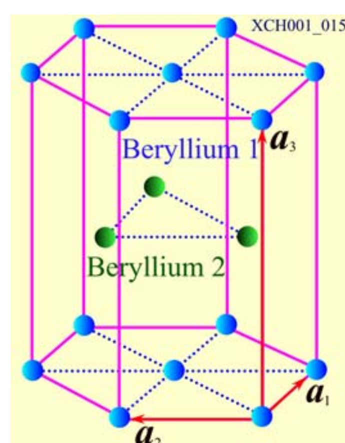
★ 立方系的硫化锌（ZnS）：硫和锌分别组成面心立方结构的子晶格而沿空间对角线位移 1/4 的长度套构而成。如图 XCH001_044 所示。





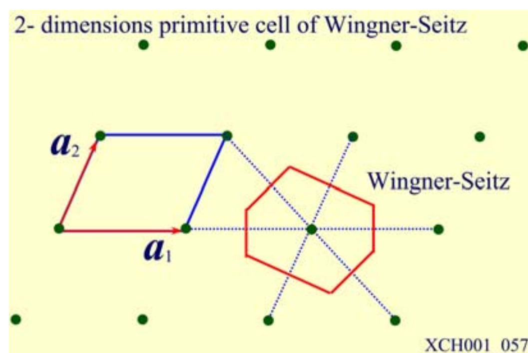
★ 钛酸钡（$BaTiO_3$）的整个晶格是由 *Ba*、 *Ti*和 *OI*、 *OII*、 *OIII*各自组成的简立方结构子晶格（共 5 个）套构而成的。如图XCH001_038 所示。





复式格子的原胞：即是相应简单晶格的原胞，一个原胞中包含各种等价原子各一个。如钛酸钡原胞可以取简单立方体，立方体中包含 3 个不等价的 O 原子、一个 Ba 原子和一个 Ti 原子，共五个原子。

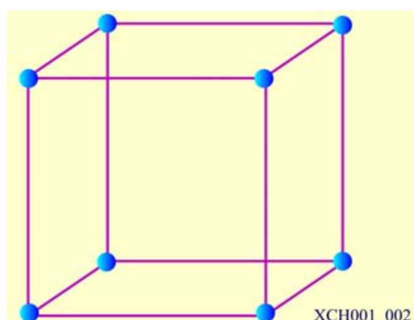
★ 六角密排晶格的原胞基矢选取，如图 XCH001_015 所示，一个原胞中包含 A 层和 B 层原子各一个，共两个原子。

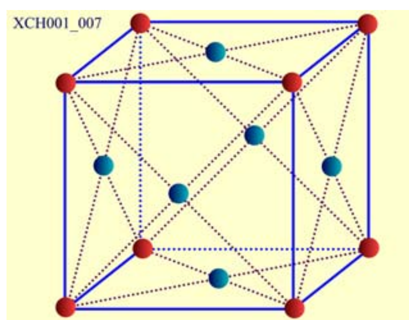


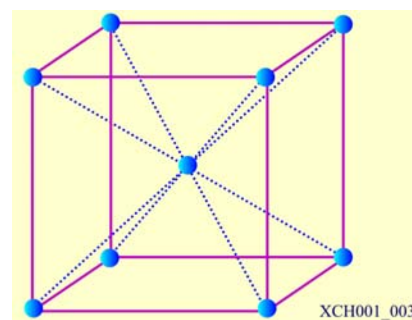
补充例题 001 试做出简单立方晶格、面心立方晶格和体心立方晶格的维格纳—塞茨原胞(Wingner-Seitz)。

☛ 维格纳—塞茨原胞：由某一个格点为中心，做出最近各点和次近各点连线的中垂面，这些所包围的空间为维格纳—塞茨原胞。如图所示为一种二维格子的维格纳—塞茨原胞。

简单立方、面心立方晶格和体心立方晶格如图 XCH001_002、007 和 003 所示。



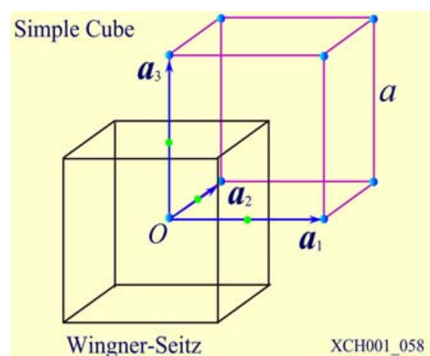


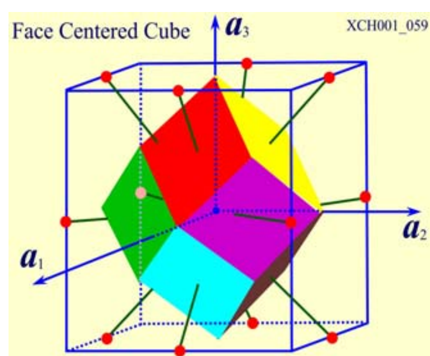


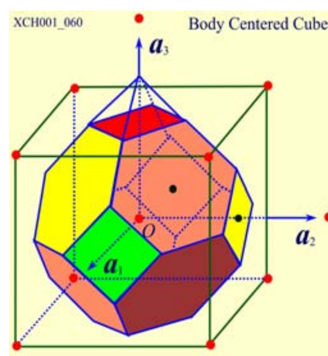
简单立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 6 个近邻格点连线的垂直平分面围成的立正方体。

如图 XCH001_058 所示.

面心立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 12 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正十二面体。如图 XCH001_059 所示.



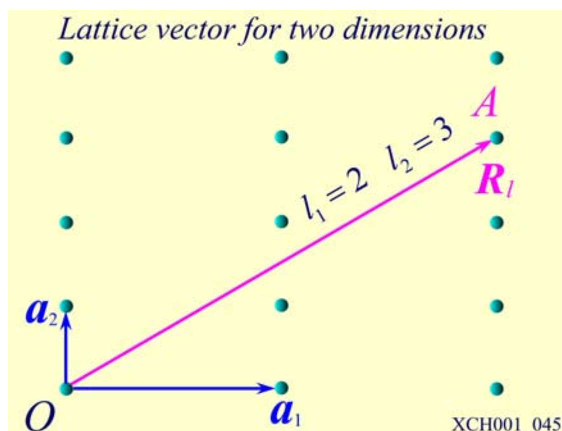


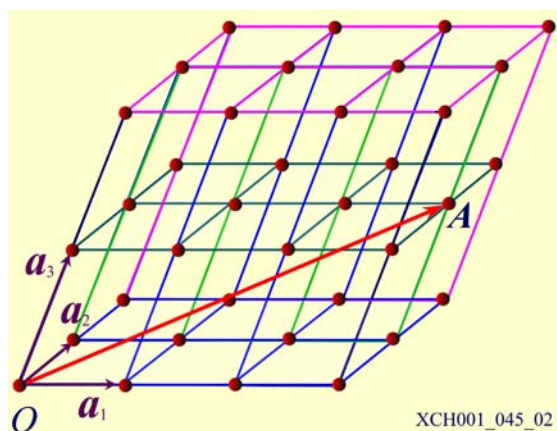


体心立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 8 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正八面体，和沿立方轴的 6 个次近邻格点连线的垂直平分面割去八面体的六个角，形成的 14 面体。八个面是正六边形，六个面是正四边形。如图 XCH001_060 所示.

4. 晶格周期性的描述 — 布拉伐格子

对于简单晶格，任一原子 A 的位矢 $\vec{R}_l$： $\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$



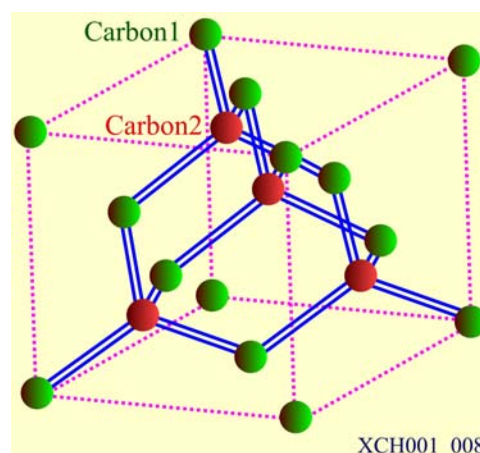


如图 XCH001_045 所示是二维晶格原子 A 的位矢： $\vec{R}_l = 2\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$

图 XCH001_045_02 所示的三维格子，A 原子的位矢： $\vec{R}_l = 3\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$

对于复式晶格：任一原子 A 的位矢 $\vec{R}_l$： 如图 XCH001_008 所示

$\vec{R}_l = \vec{r}_a + l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3, \quad \alpha = 1, 2, 3\ldots\ldots$



其中： $\vec{r}_\alpha$ 是原胞中各种等价原子之间的相对位移。

例如：对于金刚石晶格，面心立方位置（绿色标记）的原子 B 的位置： $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$

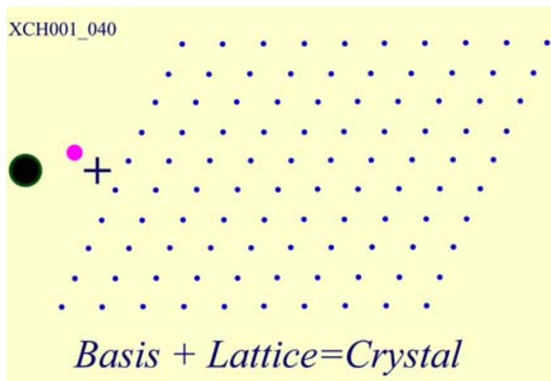
对角线原子（红色标记）的位置：$\vec{\tau} + l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$，其中 $\vec{\tau}$ 是沿对角线 1/4 位移

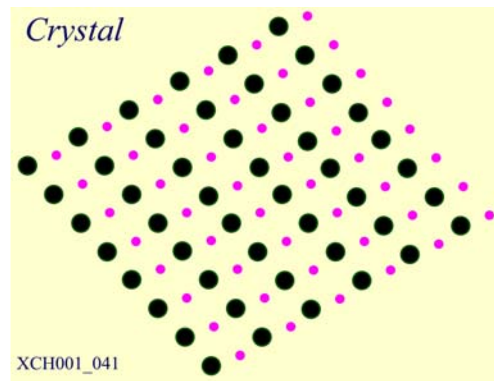
因此可以用 $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ 表示一个空间格子，一组 $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ 的取值可以囊括所有的格点。

★ 布拉伐格子：由 $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ 确定的空间格子；

★ 晶体可以看作是在布拉伐格子（Lattice）的每一个格点上放上一组原子（Basis 基元）构成的。

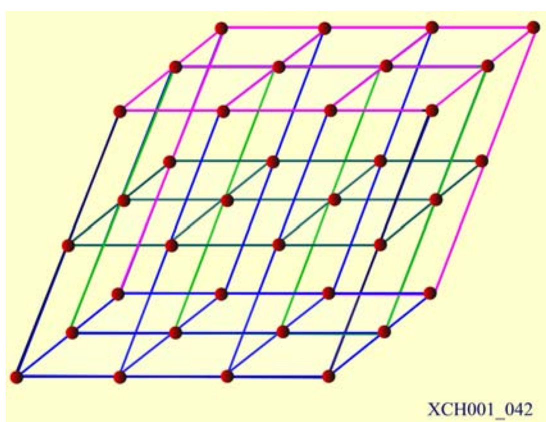
★ 图 XCH001_040~XCH_001_41 所示的是基元是 2 个原子，布拉伐格子是二维斜方格子时，晶体的构成。

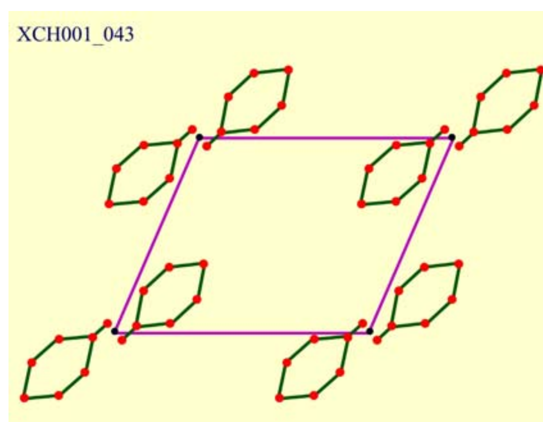




★ 图 XCH001_042 所示的是基元是 1 个原子，布拉伐格子是三维斜方格子时，晶体的构成。

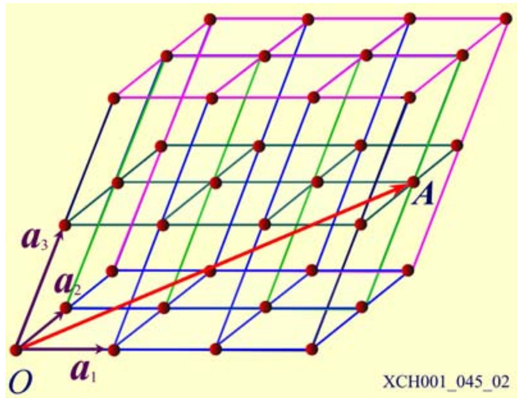
★ 图 XCH001_043 为基元是多个原子，二维布拉伐格子是斜方格子时晶体的构成。

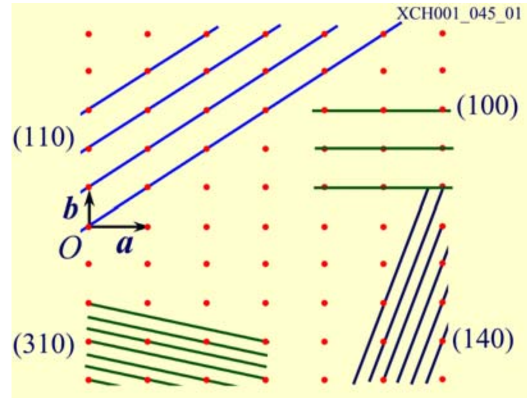




§1.3 晶向 晶面和它们的标志

布拉伐格子的特点 —— 所有格点周围的情况都是一样的





★ 晶体的晶向：在布拉伐格子中作一族平行的直线，这些平行直线可以将所有的格点包括无遗，这些平行直线称为晶体的晶列。在一个平面里，相邻晶列之间的距离相等。每一簇晶列定义了一个方向，称为晶向。如图 XCH_001_045_01~02 所示。

★ 晶向的标志：原胞是最小的晶格重复单元，格点只在原胞的顶角上。

取某一原子为原点 O，$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为原胞的三个基矢。如图 XCH_001_045 所示。

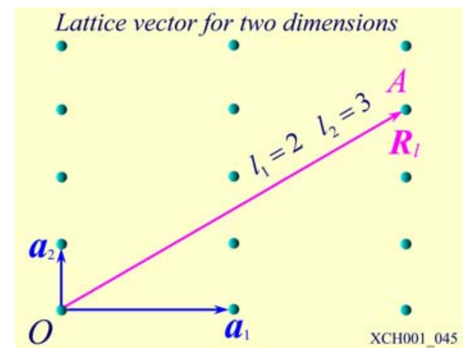
沿晶向到最近的一个的 A 的位矢：$l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ —— l_1, l_2, l_3 是整数。

—— 晶向指数：$[l_1\ l_2\ l_3]$

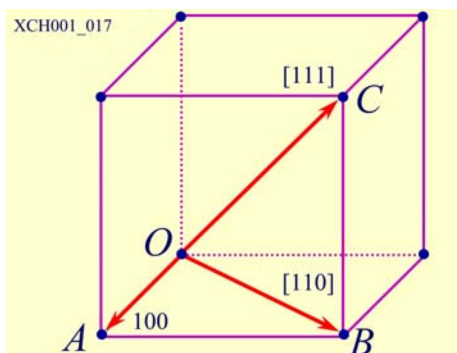
图 XCH_001_045_02 中 OA 晶列的晶向指数[311]

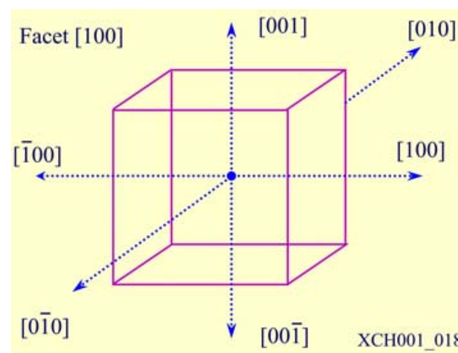
图 XCH_001_045 中 OA 晶列的晶向指数[230]

—— 对于单胞，也有类似的晶向指数，带轴是一些特殊的晶列。



★ 简单立方晶格的晶向标志

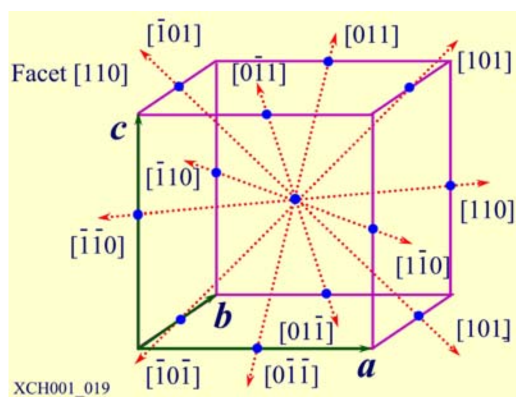


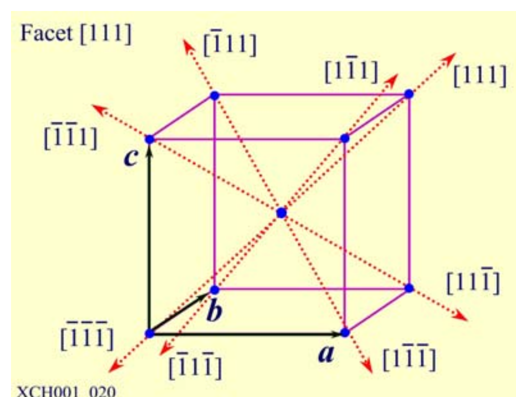


立方边 OA 的晶向$[100]$，立方边共有 6 个不同的晶向：$[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$ 如图 XCH_001_018 所示。

面对角线 OB 的晶向$[110]$，面对角线晶向共有 12 个，如图 XCH_001_019 所示。

体对角线 OC 的晶向$[111]$，体对角线晶向共有 8 个，如图 XCH_001_020 所示。

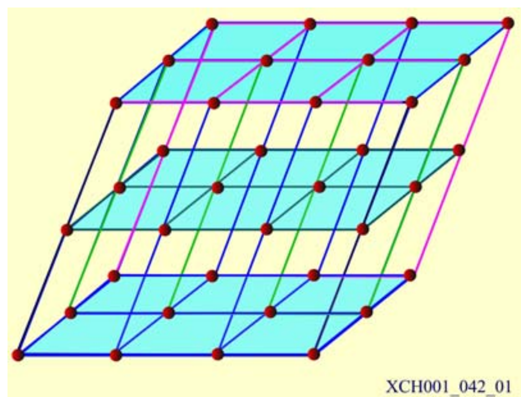


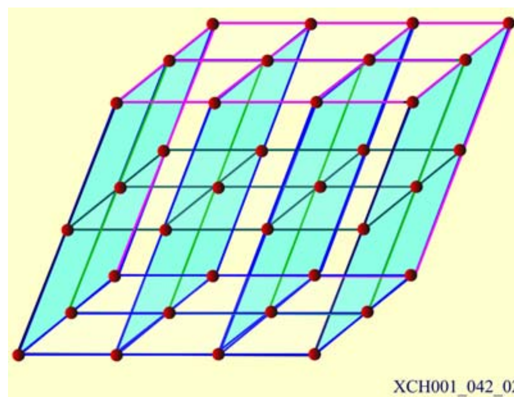


由于立方晶格的对称性，以上 3 组晶向是等效的，可以表示为：$<100>$，$<110>$，$<111>$

★ 晶面的标志

晶体的晶面：在布拉伐格子中作一族平行的平面，这些相互平行、等间距的平面可以将所有的格点包括无遗，这些相互平行的平面称为晶体的晶面。



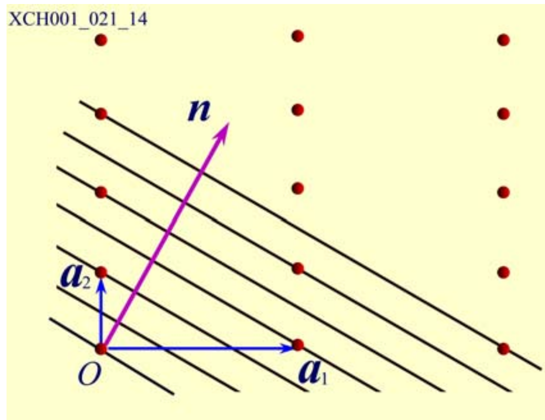


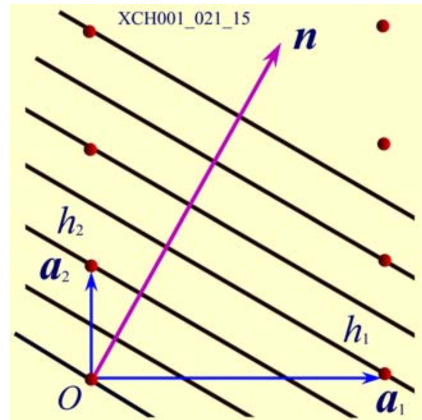
如图 XCH_001_042_01~02 所示的是同一个格子，两组不同的晶面族。

选取某一格点为原点 O，原胞的三个基矢$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$为坐标系的三个轴（这三个轴不一定相互正交）。晶格中一族的晶面不仅平行，并且等距。

一族晶面必包含了所有格点而无遗漏，因此，在三个基矢末端的格点必分别落在该簇的不同晶面上。设$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$的末端上的格点分别在离原点的距离为$h_1 d, h_2 d, h_3 d$的晶面上，$h_1, h_2, h_3$都是整数。如图 XCH_001_021_14~15 所示。

—— 最靠近原点的晶面在坐标轴上的截距为 $\frac{a_1}{h_1}$, $\frac{a_2}{h_2}$, $\frac{a_3}{h_3}$





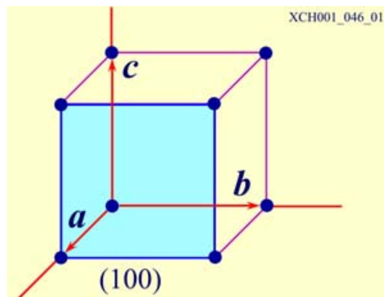
—— 同族的其他晶面的截距为这组最小截距的整数倍

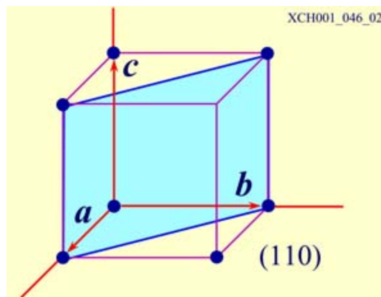
—— h_1, h_2, h_3 的倒数是晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 中最靠近原点的晶面的截距(用天然长度单位表示)

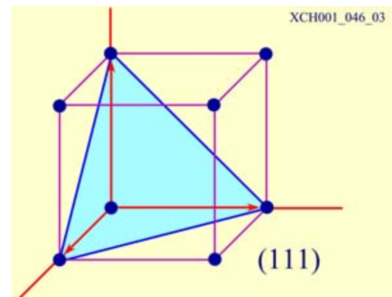
用 $(h_1h_2h_3)$ 标记这一个晶面系。称为密勒指数。

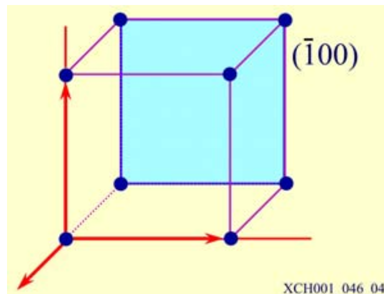
以单胞的基矢（晶轴）为参考系，所得出的晶列指数和晶面的密勒指数，有着重要的意义。

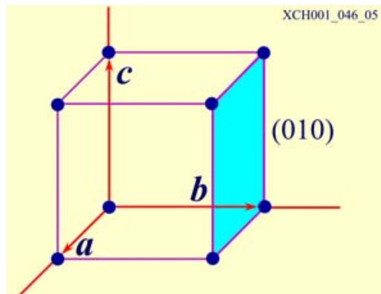
如对于立方晶系 —— (100)、(010)、(110)、(111)。如图 XCH_001_046_01~06 所示。

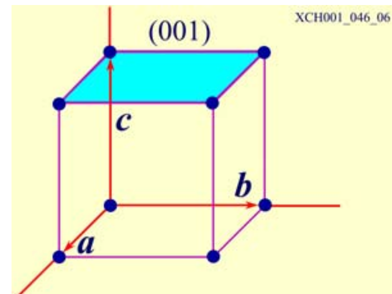






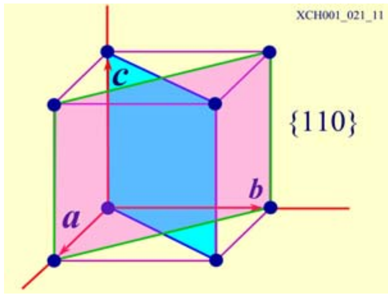


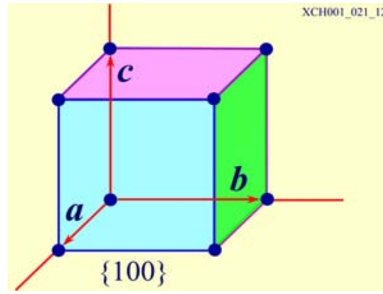


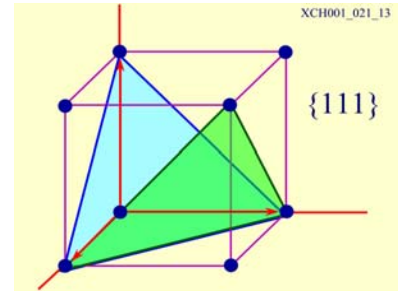


立方晶格中与(100)、(110)、(111)面等效的晶面数分别为：3 个、6 个和 4 个。

{100}：(100), (010), (001) —— 如图 XCH_001_021_12 所示







{110}：(110), (011), (101), $(1\bar{1}0)$, $(01\bar{1})$, $(10\bar{1})$ —— 图 XCH_001_021_11 所示

{111}：(111), $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$ —— 如图 XCH_001_045_13 所示

—— 符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才有意义，在晶体内部这些面都是等效的。

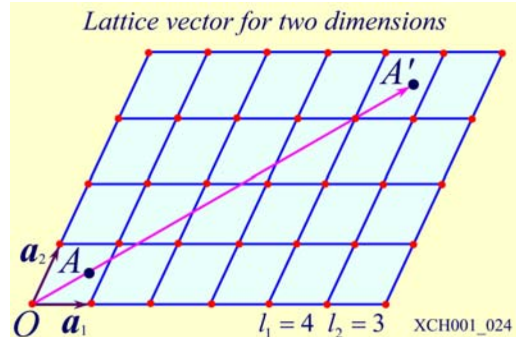
§ 1.4 倒格子

由于晶格具有周期性，一些物理量具有周期性，如势能函数：$V(\vec{x}) = V(\vec{x} + l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3)$

—— 如图 XCH_001_024 所示，A 和 A’两点势能相同。

—— 势能函数是以 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为周期的三维周期函数

引入倒格子，可以将三维周期性函数展开为傅里叶级数。



1. 倒格子的定义

根据基矢定义三个新的矢量：

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$ ——倒格子基矢量

—— 以 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为基矢，可以构成一个倒格子

倒格子每个格点的位置：$\vec{G}_{n_1 n_2 n_3} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ —— 倒格子矢量，或倒格矢。

容易验证倒格子基矢与正格子基矢满足：$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \begin{cases} = 2\pi & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases}$， $i, \ j = 1, 2, 3$

★ 倒格子：与晶面密切相连的一类点子，这些点子在空间的规则周期性排列。

关于时间周期性函数的傅里叶级数展开含义

时间周期函数 $f(t) = f(t + nT)$

令 $t = \tau T$， $\tau : 0 \sim 1$

可以将 $f(t) = f(\tau T + nT)$ 看作是以 τ 为宗量、周期为 1 的周期函数。

将 $f(\tau)$ 展开为傅里叶级数：$f(\tau) = \sum_m F_m e^{2\pi i(m\tau)}$ —— m 为整数

傅里叶系数：$F_m = \int_0^1 d\tau e^{-2\pi i(m\tau)} f(\tau)$

由 $\omega=\dfrac{2\pi}{T}$ 和 $t=\tau T$ 得到：$\tau=\dfrac{\omega t}{2\pi}$

将 $\tau=\dfrac{\omega t}{2\pi}$ 代入 $f(\tau)=\sum_m F_m e^{2\pi i(m\tau)}$ —— $f(t)=\sum_m F_m e^{im\omega t}$

傅里叶系数：$F_m=\dfrac{1}{T}\int_0^T dte^{-im\omega t}f(t)$ —— $m\omega$ 为 $f(t)$ 的傅里叶展开中的各种频率

时间——正格子：基矢：T，正格矢：nT

频率——倒格子：基矢：ω，倒格矢：$m\omega$ —— 满足：$\omega T=2\pi$

★ 具有晶格周期性函数傅里叶级数的展开

晶格原胞中任一点：$\vec{x}=\xi_1\vec{a}_1+\xi_2\vec{a}_2+\xi_3\vec{a}_3$ —— 其中 ξ_1,ξ_2,ξ_3 为宗量

—— 将 $V(\vec{x})=V(\vec{x}+l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3)$ 可以看作是以 ξ_1,ξ_2,ξ_3 为宗量，周期为 1 的周期函数

傅里叶级数：$V(\xi_1,\xi_2,\xi_3)=\sum_{h_1,h_2,h_3}V_{h_1,h_2,h_3}e^{2\pi i(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)}$ —— 其中：h_1,h_2,h_3 为整数。

系数 $V_{h_1,h_2,h_3}=\int_0^1 d\xi_1\int_0^1 d\xi_2\int_0^1 d\xi_3 e^{-2\pi i(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)}V(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$

由 $\vec{b}_3=2\pi\dfrac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}$；$\vec{b}_2=2\pi\dfrac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}$；$\vec{b}_1=2\pi\dfrac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}$ 和 $\vec{x}=\xi_1\vec{a}_1+\xi_2\vec{a}_2+\xi_3\vec{a}_3$

得到：$\xi_1=\dfrac{1}{2\pi}\vec{b}_1\cdot\vec{x}$，$\xi_2=\dfrac{1}{2\pi}\vec{b}_2\cdot\vec{x}$，$\xi_3=\dfrac{1}{2\pi}\vec{b}_3\cdot\vec{x}$ 代入 $V(\xi_1,\xi_2,\xi_3)=\sum_{h_1,h_2,h_3}V_{h_1,h_2,h_3}e^{2\pi i(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)}$

得到：$V(\vec{x})=\sum_{h_1,h_2,h_3}V_{h_1,h_2,h_3}e^{i(h_1\vec{b}_1+h_2\vec{b}_2+h_3\vec{b}_3)\cdot\vec{x}}$，$V(\vec{x})=\sum_{h_1,h_2,h_3}V_{h_1,h_2,h_3}e^{i\vec{G}_{h_1h_2h_3}\cdot\vec{x}}$

—— 系数 $V_{h_1,h_2,h_3}=\dfrac{1}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}\int d\vec{x}e^{-i(h_1\vec{b}_1+h_2\vec{b}_2+h_3\vec{b}_3)\cdot\vec{x}}V(\vec{x})=\dfrac{1}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}\int d\vec{x}e^{-i\vec{G}_{h_1h_2h_3}\cdot\vec{x}}V(\vec{x})$

—— 积分在一个原胞中进行

2. 倒格子与正格子间的关系

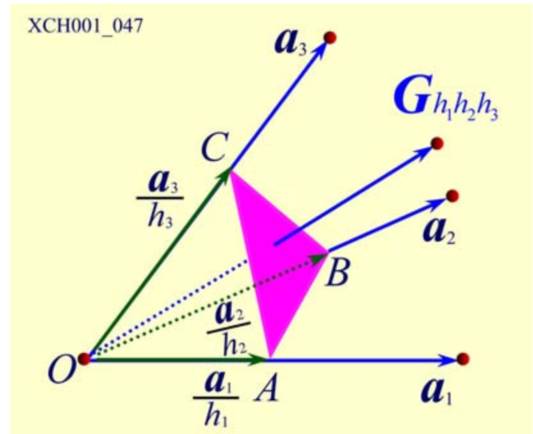
★ 倒格子原胞体积反比于正格子原胞体积

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)\cdot(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)\times(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

$$\vec{A}\times\vec{B}\times\vec{C} = (\vec{A}\cdot\vec{C})\vec{B} - (\vec{A}\cdot\vec{B})\vec{C} \quad —— \quad \begin{matrix} \vec{A}\to\vec{a}_3\times\vec{a}_1 \\ \vec{B}\to\vec{a}_1 \\ \vec{C}\to\vec{a}_2 \end{matrix}$$

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)\times(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)\cdot\vec{a}_2]\vec{a}_1 - [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)\cdot\vec{a}_1]\vec{a}_2 = \Omega\,\vec{a}_1$$

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^2}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)\cdot\vec{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$



★ 正格子中一簇晶面 $(h_1h_2h_3)$ 和 $\vec{G}_{h_1h_2h_3}$ 正交

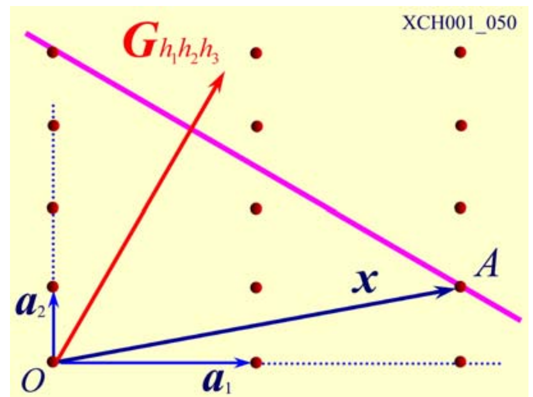
因为 $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$， $\vec{G}_{h_1h_2h_3} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$

如图 XCH_001_047 所示。

$$\overrightarrow{CA} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} - \frac{\vec{a}_3}{h_3},\ \overrightarrow{CB} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_3}{h_3}$$

很容易证明： $\vec{G}_{h_1h_2h_3}\cdot\overrightarrow{CA} = 0,\quad \vec{G}_{h_1h_2h_3}\cdot\overrightarrow{CB} = 0$

即 $\vec{G}_{h_1h_2h_3}$ 与晶面簇 $(h_1h_2h_3)$ 正交。

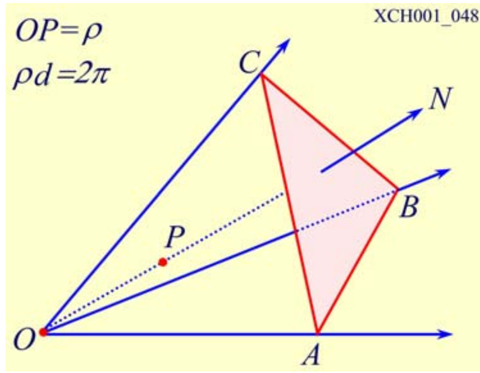


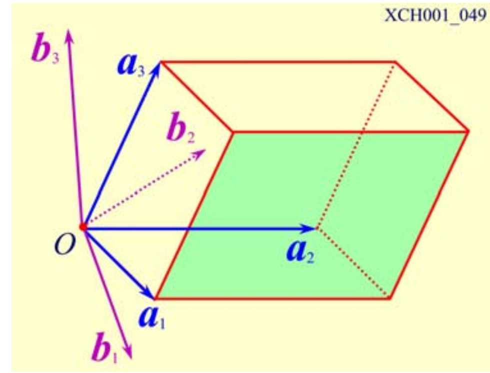
★ $\vec{G}_{h_1h_2h_3}$ 为晶面 $(h_1h_2h_3)$ 的法线方向，晶面方程可以表示为： $(h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3)\cdot\vec{x} = 2\pi n$

—— n 取不同值代表一个一簇晶面系中，不同的晶面。如图 XCH_001_050 所示。

各晶面到原点的垂直距离： $d_n = \frac{2\pi|n|}{|h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3|}$， 面间距： $d = \frac{2\pi}{|h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}$

3. 倒格子与晶格的几何关系





如图 XCH_001_048 所示。原点 O 引晶面簇 ABC 的法线 ON，在法线上截取一段$OP=\rho$，使$\rho d=2\pi$；d 是晶面簇 ABC 的面间距。对于每一簇晶面都有一点 P，以 OP 为该方向的周期，把 P 平移，得出一个新的点阵。这个新格子称为原来的晶格的倒格子，而把原来的晶格称为正格子。

倒格子基矢和正格子基矢间的关系：令正格子的基矢为$\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$；正格子的坐标面$\vec{a}_1\vec{a}_2,\vec{a}_2\vec{a}_3,\vec{a}_3\vec{a}_1$各有其对应的晶面簇，设面簇$\vec{a}_1\vec{a}_2,\vec{a}_2\vec{a}_3,\vec{a}_3\vec{a}_1$的面间距分别为$d_1,d_2,d_3$。作$OP\perp\vec{a}_1\vec{a}_2$面，在 OP 上截取一段$OP=b_3$，使$b_3=\dfrac{2\pi}{d_3}$。同样，对于 $\vec{a}_2\vec{a}_3$面，得出$b_1=\dfrac{2\pi}{d_1}$；对于$\vec{a}_3\vec{a}_1$面得出$b_2=\dfrac{2\pi}{d_2}$。这样得出的三个矢量$\vec{b}_1,\vec{b}_2,\vec{b}_3$就取为例格子的基矢。如图 XCH_001_049 所示。

正格子原胞的体积$\Omega=d_3\cdot(a_1a_2\sin\theta)=d_3|\vec{a}_2\times\vec{a}_2|$

倒格子基矢：$\vec{b}_3=\dfrac{2\pi}{d_3}=\dfrac{2\pi[\vec{a}_1\times\vec{a}_2]}{\Omega}$；$\vec{b}_2=\dfrac{2\pi}{d_2}=\dfrac{2\pi[\vec{a}_3\times\vec{a}_1]}{\Omega}$；$\vec{b}_1=\dfrac{2\pi}{d_1}=\dfrac{2\pi[\vec{a}_2\times\vec{a}_3]}{\Omega}$

—— 晶格的一簇晶面转化为倒格子中的一点，这在处理晶格的问题上有很大的意义

§1.5 晶体的宏观对称性

晶体在几何外形上表现出明显的对称性，同时这些对称性性质也在物理性质上得以体现。

—— 介电常数可以表示为一个二阶张量：$\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$

—— 电位移分量 $D_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta$

可以证明对于立方对称的晶体：$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta}$ ——对角张量

所以：$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$ —— 介电常数可以看作一个简单的标量。

在六角对称的晶体中，如果将坐标轴选取在六角轴和垂直于六角轴的平面内，

介电常数具有如下形式：$\begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\perp \end{pmatrix}$

对于平行轴（六角轴）的分量 $E_{//}$：$D_{//} = \varepsilon_{//} E_{//}$

对于垂直于轴（垂直于六角轴的平面）的分量 $E_\perp$：$D_\perp = \varepsilon_\perp E_\perp$

正是由于六角晶体的各向异性，而具有光的折射现象。而立方晶体的光学性质则是各向同性的。

原子的周期性排列形成晶格，不同的晶格表现出不同的宏观对称性，怎样描述晶体的宏观对称性？

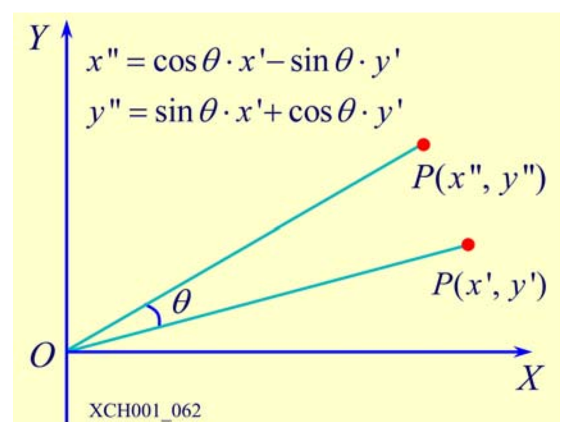
概括晶体宏观对称性的系统方法就是考察晶体在正交变换的不变性。

在三维情况下，正交变换表示为：

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{13} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

—— 矩阵 $\{a_{ij}\}$，$i, j = 1, 2, 3$ 是正交矩阵。

—— 如图 XCH001_062 所示，绕 z 轴转θ角的正交矩



XCH001_062

阵：$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

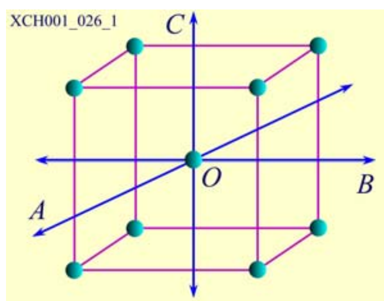
—— 中心反演的正交矩阵：$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

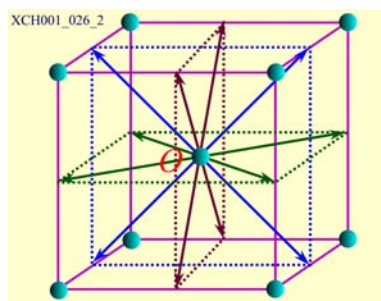
—— 一个变换为空间转动，矩阵行列式等于$+1$；

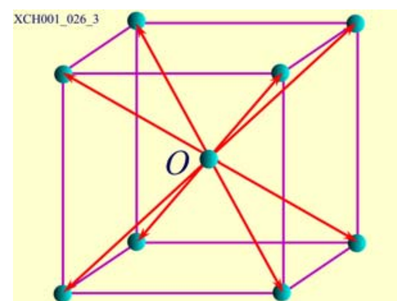
—— 变换为空间转动加中心反演，矩阵行列式等于-1。

一个物体在某一个正交变换下保持不变，称之为物体的一个对称操作，物体的对称操作越多，其对称性越高。

1 立方体的对称操作







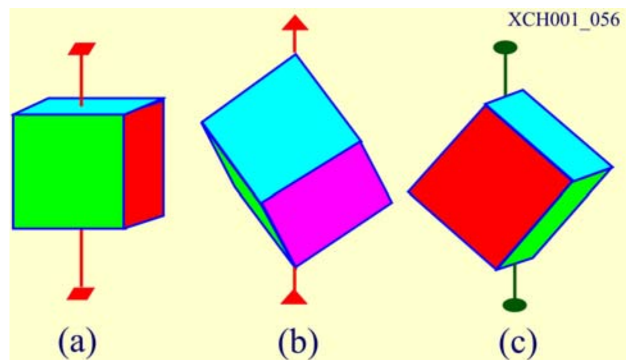
1) 绕三个立方轴转动：$\frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$，共有 9 个对称操作；如图 XCH001_026_01 所示。

2) 绕 6 条面对角线轴转动π，共有 6 个对称操作；如图 XCH001_026_02 所示。

3) 绕 4 个立方体对角线轴转动$\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$，共有 8 个对称操作；如图 XCH001_026_03 所示。

4) 正交变换$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$也是一个对称操作；

5) 以上 24 个对称操作加中心反演仍是对称操作 —— 立方体的对称操作共有 48 个。标记如图 XCH001_056 所示。



2 正四面体的对称操作

四个原子位于正四面体的四个顶角上，显然正四面体的对称操作包含在立方体操作之中。

如图 XCH001_027 所示。

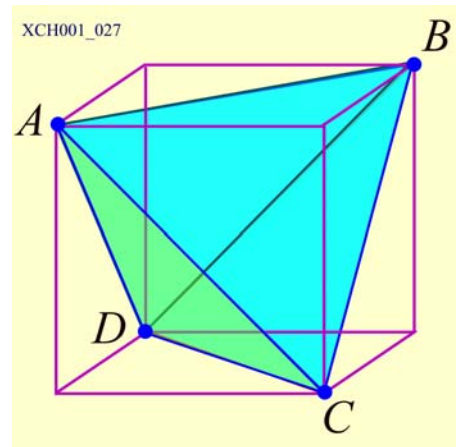
1) 绕三个立方轴转动： π，共有 3 个对称操作；

2) 绕 4 个立方体对角线轴转动 $\frac{2\pi}{3},\frac{4\pi}{3}$，共有 8 个对称操作；

3) 正交变换 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 也是一个对称操作；

4) 绕三个立方轴转动： $\frac{\pi}{2},\frac{3\pi}{2}$，加上中心反演，共有 6 个对称操作；

5) 绕 6 条面对角线轴转动 π，加上中心反演，共有 6 个对称操作；



因此正四面体的对称操作共有 24 个。

3 正六面柱的对称操作

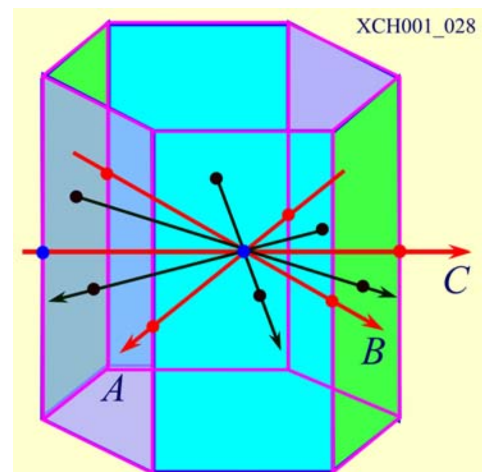
1) 绕中心轴线转动： $\frac{\pi}{3},\frac{2\pi}{3},\pi,\frac{4\pi}{3},\frac{5\pi}{3}$，共有 5 个对称操作；如图 XCH001_028 所示。

2) 绕对棱中点连线转动 π，共有 3 个对称操作；

3) 绕相对面中心连线转动 π，共有 3 个对称操作；

4) 正交变换 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 也是一个对称操作；

5) 以上 12 个对称操作加中心反演仍是对称操作



因此正六面柱的对称操作共有 24 个。

4 对称素

为简洁明了地概括一个物体的对称性，不去一一列举所有的对称操作，而是描述它所具有的“对称素”。对称素就是一个物体的旋转轴，以及旋转－反演轴。

一个物体绕某一个转轴转动$\frac{2\pi}{n}$，以及其倍数不变时，称该轴为物体 n 重旋转轴，计为 n。

一个物体绕某一个转轴转动$\frac{2\pi}{n}$加上中心反演的联合操作，以及其联合操作的倍数不变时，称该轴为物体 n 重旋转－反演轴轴，计为$\bar{n}$。

★ 立方体

—— 立方轴（$\frac{\pi}{2},\pi,\frac{3\pi}{2}$）为 4 重轴，计为 4；同时也是 4 重旋转－反演轴，计为$\bar{4}$；

—— 面对角线（π）为 2 重轴，计为 2；同时也是 2 重旋转－反演轴，计为$\bar{2}$；

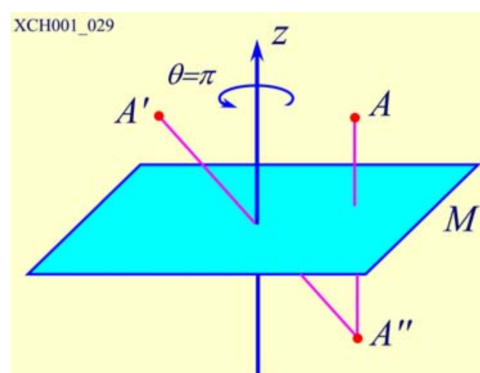
—— 体对角线轴（$\frac{2\pi}{3},\frac{4\pi}{3}$）为 3 重轴，计为 3；同时也是 3 重旋转－反演轴，计为$\bar{3}$；

★ 正四面体

—— 立方轴是 4 重旋转－反演轴，但不是 4 重轴；

—— 面对角线是 2 重旋转－反演轴，但不是 2 重轴；

—— 体对角线轴是 3 重轴，但不是 3 重旋转－反演轴。



★ 对称素$\bar{2}$，它的含义：先绕轴转动π，再作中心反演，如图 XCH001_029 所示。A”点实际上是 A 点在通过中心垂直于转轴的平面 M 的镜像，表明对称素$\bar{2}$存在一个对称面 M。所以称对称素$\bar{2}$为镜面，用$m, or\ \sigma$表示。

★ 对称操作群

—— 一个物体的全部对称操作构成一个对称操作群

5 群的基本知识

群代表一组“元素”的集合，G≡{E,A,B,C,D……}这些“元素”被赋予一定的“乘法法则”，满足下列性质：

1) 集合 G 中任意两个元素的“乘积”仍为集合内的元素，即，若 $A, B \in G$，则 $AB=C \in G$. 叫做群的封闭性。

2) 存在单位元素 E，使得所有元素满足：$AE = A$

3) 对于任意元素A，存在逆元素A^{-1}，有：$AA^{-1}=E$

4) 元素间的“乘法运算”满足结合律：$A(BC)=(AB)C$

★ 几个简单的群

1) 所有正实数(0 除外)的集合，以普通乘法为运算法则，组成正实数群。

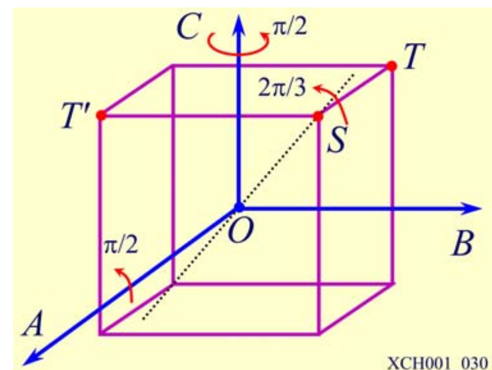
2) 所有整数的集合，以加法为运算法则，组成整数群。

一个物体全部对称操作的集合满足上述群的定义，其运算法则就是连续操作。

单位元素：不动操作

任意元素的逆元素：绕转轴θ角度，其逆操作为绕转轴$-\theta$角度；中心反演的逆操作仍是中心反演；

连续进行 A 和 B 操作，相对于 C 操作，如图 XCH_001_030 所示。



A 操作：绕 OA 轴转动$\frac{\pi}{2}$，S 点转到 T’点；

B 操作：绕 OC 轴转动$\frac{\pi}{2}$，T’点转到 S 点；

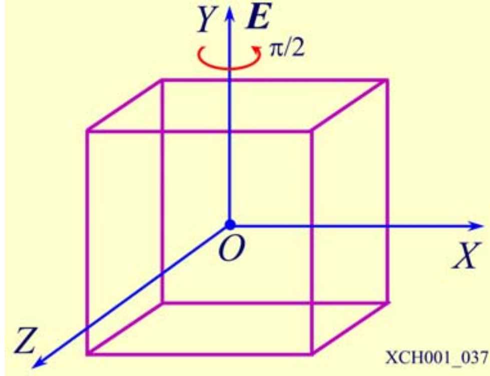
上述操作中 S 和 O 没动，而 T 点转动到 T’点。相当于一个操作 C：绕 OS 轴转动$\frac{2\pi}{3}$

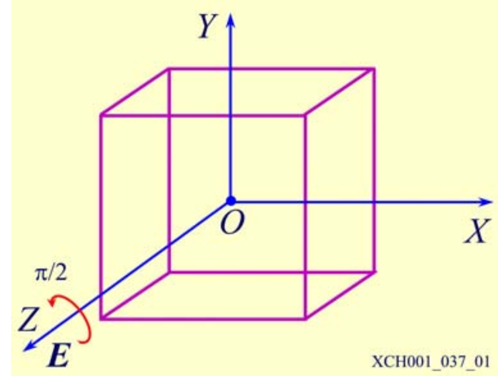
表示为：$C = BA$ 一群的封闭性

可以证明：$A(BC) = (AB)C$ －满足结合律

6 立方对称晶体的介电系数

$D_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta$ ，$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha}$ —— α, β 表示沿 X，Y，Z 轴的分量，选取 X，Y，Z 轴为立方体的三个立方轴方向。如图 XCH001_037 所示。





假设电场 $\vec{E}$ 沿 Y 轴方向：$E_y = E$，$E_x = E_z = 0$

$$D_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta \text{ ，} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

可以写成：$D_x = \varepsilon_{xy} E$，$D_y = \varepsilon_{yy} E$，$D_z = \varepsilon_{zy} E$

现将晶体和电场同时绕 Y 轴转动 $\frac{\pi}{2}$，$\vec{D}$ 也作相应的转动。如图 XCH001_037 所示。

$z \to x$，$x \to -z, y \to y$：$D'_x = D_z = \varepsilon_{zy} E$，$D'_y = D_y = \varepsilon_{yy} E$，$D'_z = -D_x = -\varepsilon_{xy} E$

该转动的实施，电场没有变，同时又是一个对称操作，晶体转动前后没有任何差别。

应有：$\vec{D}' = \vec{D}$，即 $D'_x = D_x$，$\varepsilon_{xy} E = \varepsilon_{zy} E$，$D'_z = D_z$，$-\varepsilon_{xy} E = \varepsilon_{zy} E$

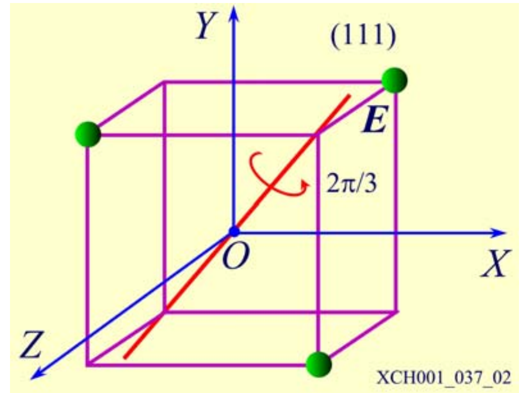
得到：$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zy}$ 和 $\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{zy}$ —— 表明：$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zy} = 0$

同样如果电场沿 Z 方向，晶体和电场绕 Z 轴转动 $\frac{\pi}{2}$，如图 XCH001_037_01 所示。

可以得到：$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = 0$

所以$D_\alpha = \varepsilon_{\alpha\alpha} E_\alpha$， $\alpha = x, y, z$

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$



再取电场方向沿[111]方向，如图 XCH001_037_02 所示。

$$E_x = E_x = E_x = \frac{1}{\sqrt{3}} E$$

则有：$D_x = \varepsilon_{xx} \frac{1}{\sqrt{3}} E$，$D_y = \varepsilon_{yy} \frac{1}{\sqrt{3}} E$，$D_z = \varepsilon_{zz} \frac{1}{\sqrt{3}} E$

绕[111]轴转动$\frac{2\pi}{3}$：$z \to x$，$x \to y, y \to z$

电位移矢量变成：$D'_x = D_z = \varepsilon_{zz} \frac{1}{\sqrt{3}} E$，$D'_y = D_x = \varepsilon_{xx} \frac{1}{\sqrt{3}} E$，$D'_z = D_y = \varepsilon_{yy} \frac{1}{\sqrt{3}} E$

实施转动后，电场未变，晶体经历一个电场操作：$\vec{D}' = \vec{D}$

所以：$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0$

在立方晶体中：$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta}$，$\varepsilon_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix}$ —— $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$

一个正四面体也具有以上的对称操作，因此，对于正四面体晶体上述结论亦然成立。此外关于介电常数的论证和推导也适合于一切具有二阶张量形式的宏观性质：如导电率、热导率……等。

—— 上述结果的另外一种证明方法

设对称操作对应的正交变换：$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{13} & a_{33} \end{pmatrix}$，且有：$A^* = A^{-1}$

介电常数：$\varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{13} & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$

—— 在坐标变换下：$\varepsilon'=A\varepsilon A^{-1}$，$\varepsilon'=A\varepsilon A^{*}$，$\varepsilon'_{\alpha\beta}=\sum_{ij}a_{\alpha i}a_{\beta j}\varepsilon_{ij}$

因为 A 为对称变换：$\varepsilon=\varepsilon'$，$\varepsilon_{\alpha\beta}=\sum_{ij}a_{\alpha i}a_{\beta j}\varepsilon_{ij}$

对于立方晶体：选取对称操作 A 为绕 Z 轴旋转$\frac{\pi}{2}$

—— $A=\begin{pmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{12} & a_{22} & a_{23}\\ a_{13} & a_{13} & a_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\frac{\pi}{2} & -\sin\frac{\pi}{2} & 0\\ \sin\frac{\pi}{2} & \cos\frac{\pi}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$

$A=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$，代入$\varepsilon_{\alpha\beta}=\sum_{ij}a_{\alpha i}a_{\beta j}\varepsilon_{ij}$ 得到：$\begin{matrix}\varepsilon_{21}=\varepsilon_{12}\\ \varepsilon_{12}=-\varepsilon_{21}\end{matrix}$，$\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}=0$

进一步选择其它的对称操作，最后得到：$\varepsilon_{ij}=\varepsilon_0\delta_{ij}$

对于 n 阶张量形式的物理量，其系数可以用 n 阶张量来表示：$T_{rst\ldots\ldots}$。

在坐标变换下：$T'_{ijl\ldots\ldots}=\sum_{rst\ldots\ldots}a_{ir}a_{js}a_{lt}\ldots\ldots T_{rst\ldots\ldots}$

如果 A 为对称操作：$T'_{ijl\ldots\ldots}=T_{ijl\ldots\ldots}$， 这样可以简化 n 阶张量。

§ 1.6 点群

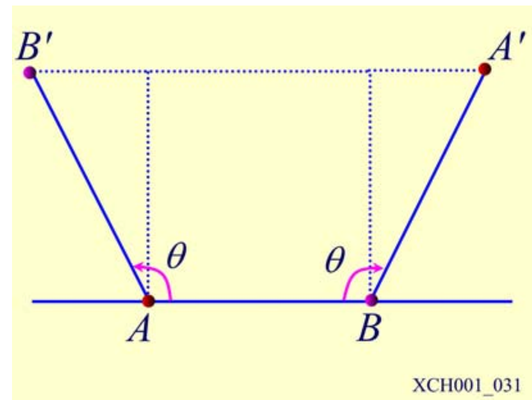
晶体中原子的周期性排列形成了晶体一定的宏观对称性，不同的形式的原子排列形成的宏观对称性，其对称操作也具有一定的限制。

描述晶体周期性的布拉伐格子：$\{l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3\}$

—— 经历对称操作后晶体不变，相应的布拉伐格子也不变。

★ 对称素

设想有一个对称轴垂直于平面，平面内晶面的格点可以用 $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$ 来描述，如图 XCH001_031 所示。绕转轴的任意对称操作，转过角度为：θ；



B 点转到 B’点一该点必有一个格点；

A 点和 B 点是等价的，以通过 B 点的轴顺时针转过：θ

A 点转到 A’点一该点必有一个格点；

且有：$\overline{B'A'} = n\overline{AB}$ —— n 为整数

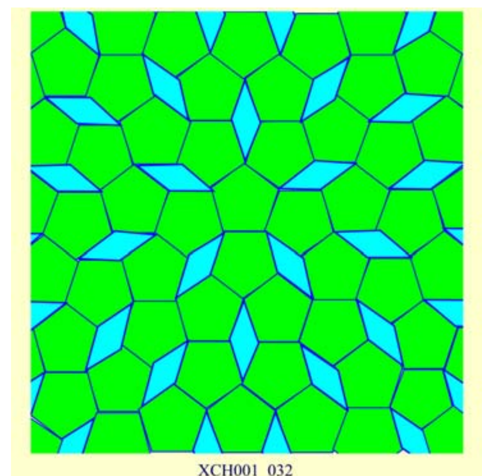
$\overline{B'A'} = \overline{AB}(1 - 2\cos\theta)$，$1 - 2\cos\theta = n$

θ 只能取值：$-1, 0, 1, 2, 3$ —— 相应的的角度：$\theta = 60^0$，90^0，120^0，180^0

任何晶体的宏观对称性只能有以下几种对称素：$\begin{matrix} 1, & 2, & 3, & 4, & 6 \\ \bar{1}, & \bar{2}, & \bar{3}, & \bar{4}, & \bar{6} \end{matrix}$

例如长方形、正三角形、正方形和正六方形可以在平面内周期性重复排列。

—— 而正五边形及其它正 n 边型则不能作周期性重复排列，如图 XCH001_032 所示。



★ 点群

以 10 种对称素为基础组成的对称操作群，一般称为点群。

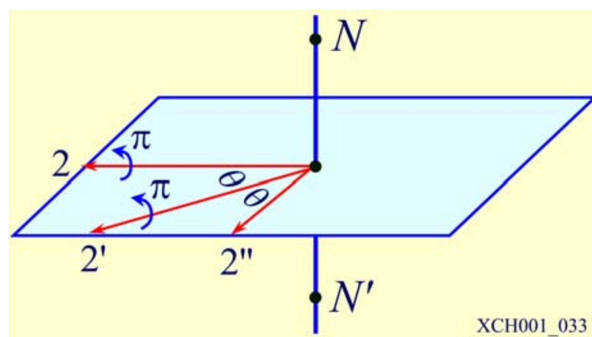
由对称素组合成群时，对称轴的数目、对称轴之间的夹角将受到严格的限制，

例如：两个 2 重轴之间的夹角只能为：$\theta = 30^0$，45^0，60^0，90^0

如果存在一个 n 重轴和与之垂直的二重轴，就一定存在 n 个与之垂直的二重轴。

如图 XCH001_033 所示，2 个二重轴 2 和 2’；

绕轴 2 的转动计为 A，绕轴 2’的转动计为 B。连续进行操作 AB，与之垂直的轴上一点 N 回到原处，轴 2 转到 2”的位置。



A 和 B 均为对称操作：$C = AB$ 一也是对称操作。

C 的操作则是绕 NN’轴转过 2θ 角度。

其 $2\theta = 60^0$，90^0，120^0，180^0

$\theta = 30^0$，45^0，60^0，90^0 。

★ 32 种点群

理论证明由 10 种对称素只能组成 32 种不同的点群。即晶体的宏观对称只有 32 个不同类型。

C_1：不动操作，只含有一个元素，表示没有任何对称性的晶体；

回转群 C_n：只包含一个旋转轴的点群：C_2，C_3，C_4，C_6，共 4 个；下标表示是几重旋转轴；

双面群 D_n：包含一个 n 重旋转轴和 n 个与之对应的二重轴的点群：D_2，D_3，D_4，D_6，共 4 个；

C_i 群：C_1 群加上中心反演；

C_S 群：C_1 群加上反演面；

C_{nh} 群：C_n 群加上与 n 重轴垂直的反演面，共 4 个；

C_{nv} 群：C_n 群加上含有 n 重轴的反演面，共 4 个；

D_{nh} 群：D_n 群加上与 n 重轴垂直的反演面，共 4 个；

D_{nd} 群：D_n 群加上通过 n 重轴及两根二重轴角平分线的反演面，共 2 个；D_{2d}，D_{3d}

S_n 群：只包含旋转反演轴的点群。其中 $S_1 = C_i$，$S_2 = C_s$，$S_3 = C_{3h}$，只有 S_4，S_6 共 2 个

O_h 群：立方点群：含有 48 个对称操作

T_d 群：正四面体点群：含有 24 个对称操作；

O 群：立方点群 O_h 中的 24 个纯转动操作；

T 群：T_d 群中的 12 个纯转动操作；

T_h 群：T 群加上中心反演；

§ 1.7 晶格的对称性

—— 由 32 种点群描述的晶体对称性，对应的只有 14 种布拉伐格子，分为 7 个晶系

单胞的三个基矢 $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ 沿晶体的对称轴或对称面的法向，在一般情况下，它们构成斜坐标系。它们间的夹角用 α, β, γ 表示，即 $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = \gamma$；$\angle(\vec{b}, \vec{c}) = \alpha$；$\angle(\vec{c}, \vec{a}) = \beta$。

按坐标系性质划分的七大晶系：

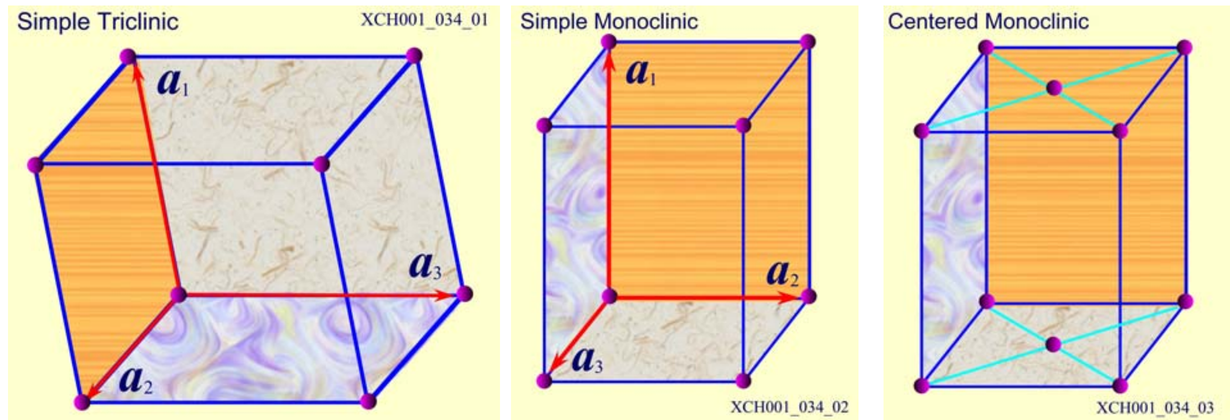
晶系	单胞基矢的特性	布拉伐格子	所属点群
三斜晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$，夹角不等	简单三斜	C_1，C_2
单斜晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$， $a_2 \perp a_1$，a_3	简单单斜，底心单斜	C_2，C_s，C_{2h}
正交晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$， $a_1 \perp a_2 \perp a_3$	简单正交，底心正交 体心正交，面心正交	D_2，C_{2v}，D_{2h}
三角晶系	$a_1 = a_2 = a_3$， $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0 < 120^0$	三角	C_3，C_{3i}，D_3，C_{3v}，D_{3d}
四方晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$， $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	简单四方，体心四方	C_4，C_{4h}，D_4，C_{4v} D_{4h}，S_4，D_{2d}
六角晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$， $a_3 \perp a_1$，a_2 $\angle a_1 a_2 = 120^0$	六角	C_6，C_{6h}，D_6，C_{3v} D_{6h}，C_{3h}，D_{2h}
立方晶系	$a_1 = a_2 = a_3$， $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	简单立方，体心立方 面心立方	T，T_h，T_d，O，O_h

14 种布拉伐原胞

1） 简单三斜 —— 如图 XCH001_034_01

2） 简单单斜 —— 如图 XCH001_034_02

3） 底心单斜 —— 如图 XCH001_034_03

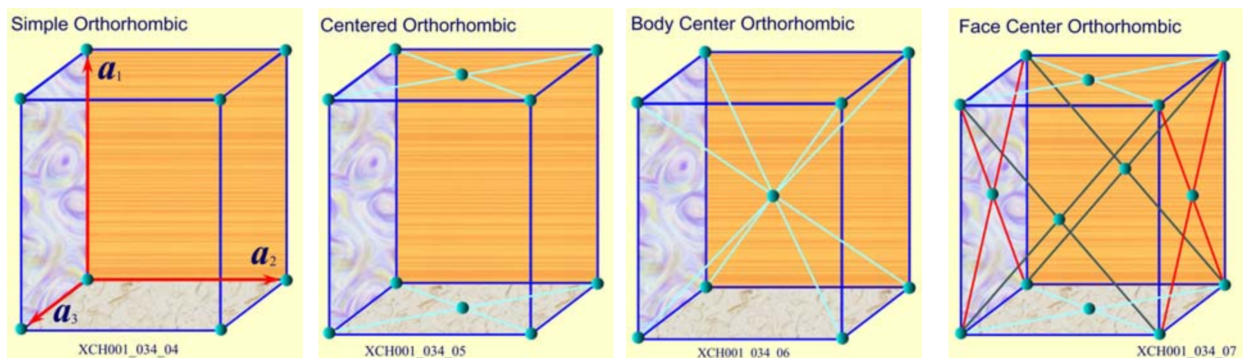


4） 简单正交 —— 如图 XCH001_034_04

5） 底心正交 —— 如图 XCH001_034_05

6） 体心正交 —— 如图 XCH001_034_06

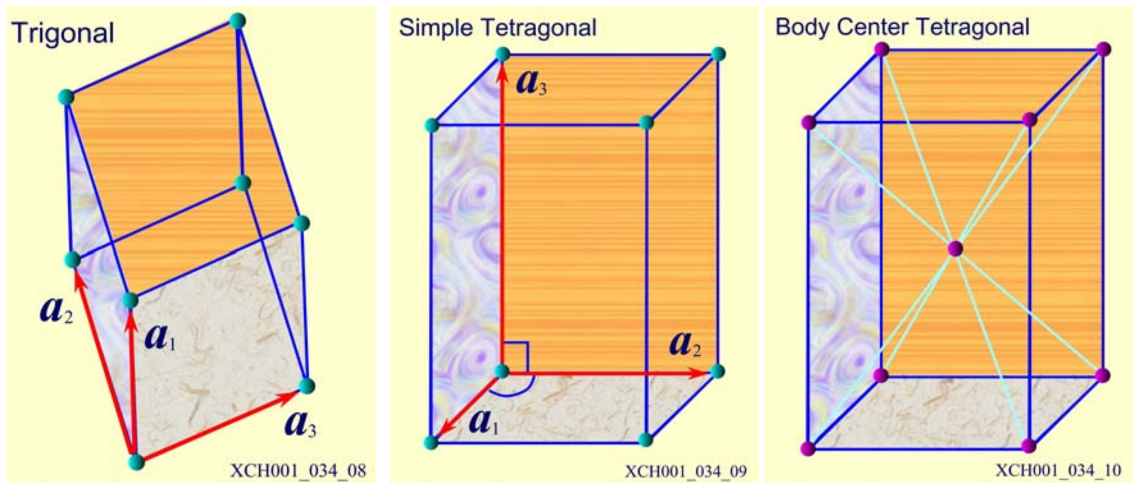
7） 面心正交 —— 如图 XCH001_034_07



8） 三角 —— 如图 XCH001_034_08

9） 简单四方（四角） —— 如图 XCH001_034_09

10）体心四方（四角） —— 如图 XCH001_034_10

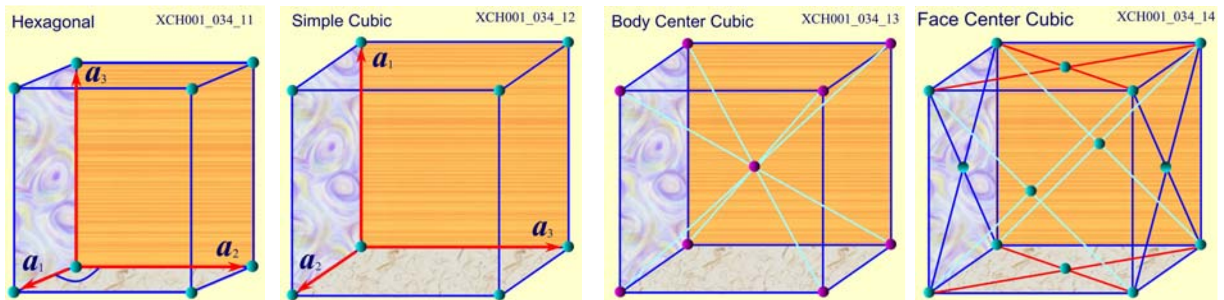


11）六角 —— 如图 XCH001_034_11

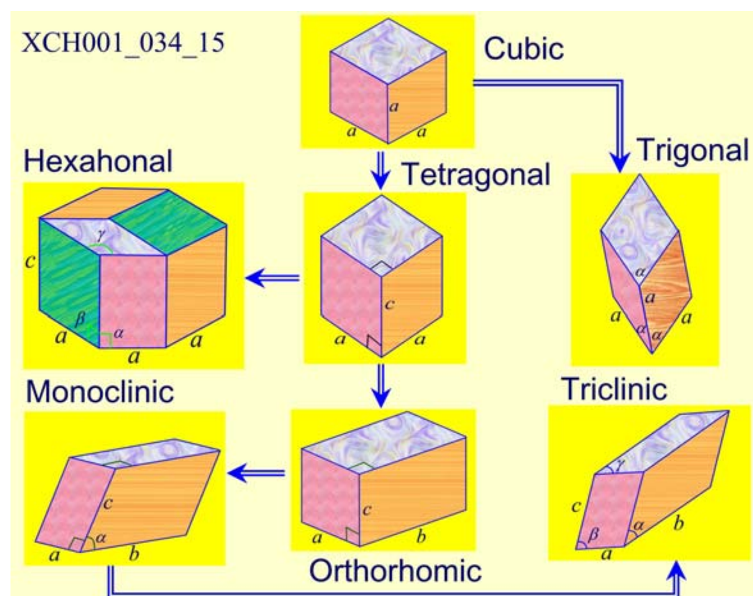
12）简立方 —— 如图 XCH001_034_12

13）体心立方 —— 如图 XCH001_034_13

14）面心立方 —— 如图 XCH001_034_14



—— 大个晶系晶格的关系，如图 XCH001_034_15 所示



§1.8 晶体表面的几何结构

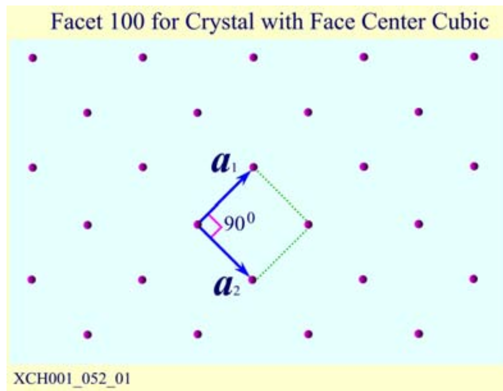
晶体总是存在着表面，通过了解认识晶体表面的的结构，进一步研究晶体表面的性质。

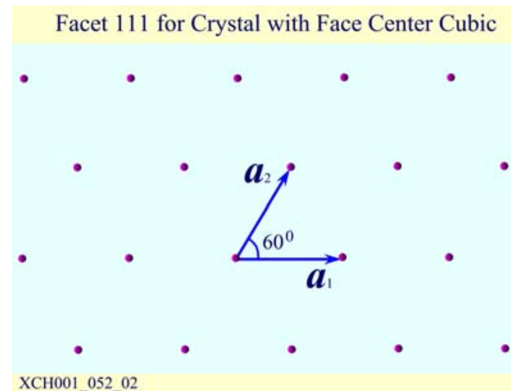
垂直于晶体表面的方向为 Z 轴，X 和 Y 轴在晶体表面上。晶体在 Z 轴方向上的周期性被破坏，而在 XY 平面内仍然保持着周期性。用二维布拉伐格子来表征晶体表面的空间周期性。

二维布拉伐格子：$\{l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2\}$ —— 其中 $\vec{a}_1$ *and* $\vec{a}_2$ 为基矢，l_1 *and* l_2 为整数。

对于面心立方晶体，在（100）方向上表面二维布拉伐格子是正方格子，如图 XCH001_052_01 所示；

在（111）方向上表面二维布拉伐格子是密排结构，如图 XCH001_052_02 所示。





在晶体内部物理量如静电势能、电子云密度具有三维空间周期性，这些量可以用傅里叶级数展开，用倒格子空间来表示。

晶体表面上物理量具有二维空间周期性，同样可以用二维倒格子空间来表示。

二维倒格子与二维布拉伐格子的关系满足：$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \begin{cases} = 2\pi & (i = j = 1, 2) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases}$

定义垂直于表面的单位矢量 $\vec{a}_3$，有：$\vec{b}_2 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_1 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$ —倒格子基矢量。

二维倒格子矢量：$\vec{G}_{n_1 n_2} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2$ —— 所有倒格点的集合构成二维倒格子空间。

可以证明晶体表面二维周期性函数可以展开为傅里叶级数，用二维倒格子空间来表示。

周期性函数展开为傅里叶级数：$V(\vec{x}) = \sum_{h_1, h_2} V_{h_1, h_2} e^{i\vec{G}_{h_1 h_2} \cdot \vec{x}}$

晶体表面二维晶格的点群表示

由于晶格周期性在 Z 轴方向的限制，二维晶格的对称素只有 6 个。

垂直于表面的 n 重转轴：$n = 1, 2, 3, 4, 6$ —— 5 个

垂直于表面的镜面反演 m—— 1 个

由 6 种对称素可以组成 10 种二维点群，按照点群对基矢的要求划分，二维格子有 4 个晶系，5 种布拉伐格子。

二维晶格的晶系和布拉伐格子

晶系	轴和角度	布拉伐格子
斜方	$a \neq b, \gamma \neq 90^0$	简单斜方
长方	$a \neq b, \gamma = 90^0$	简单长方 中心长方
正方	$a = b, \gamma = 90^0$	简单正方
六角	$a = b, \gamma = 120^0$	简单六方

晶体表面相

对于晶体表面结构的研究表明，晶体表面的结构不完全是晶体内部相应结构的面的延续。晶体表面是晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层，可以将它看作是特殊的相—— 表面相。

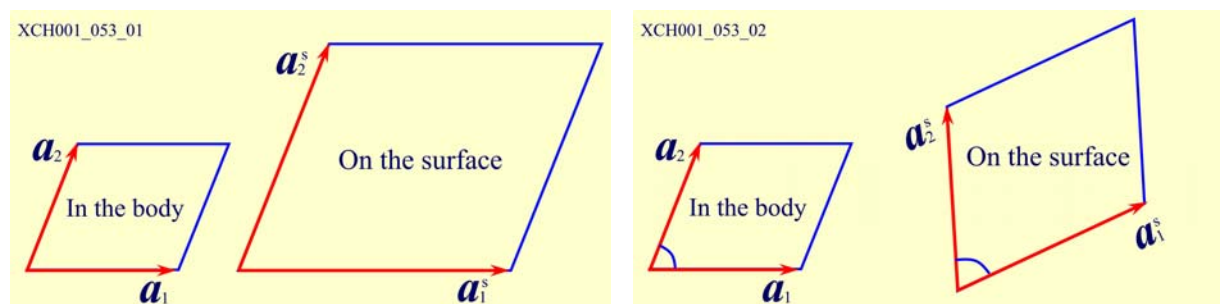
用 $\vec{a}_1$ *and* $\vec{a}_2$ 表示晶体内部与表面平行的平面基矢，晶体表面二维晶格基矢为：$\vec{a}_1^s$ *and* $\vec{a}_2^s$

这两族基矢有可能是不同的 —— 表面的再构。

典型表面再构之一：$R(h_1, h_2, h_3)_{p\times q}$ —— $\begin{matrix} \vec{a}_1 // \vec{a}_1^s \ and \ \vec{a}_2 // \vec{a}_2^s \\ \vec{a}_1^s = p\vec{a}_1 \ and \ \vec{a}_2^s = q\vec{a}_2 \end{matrix}$，如图 XCH001_053_01 所示。

R —— 晶体材料；（$h_1h_2h_3$）—— 晶体表面平面的密勒指数。

例如：$Si(111)_{7\times7}$ —— 硅（111）表面原子排列的周期为体内相应平面的 7 倍。



典型表面再构之二：$R(h_1, h_2, h_3)_{p\times q-Q}$ —— $\begin{matrix} No \ \vec{a}_1 // \vec{a}_1^s \ and \ \vec{a}_2 // \vec{a}_2^s \\ \angle\vec{a}_1, \vec{a}_2 = \angle\vec{a}_1^s, \vec{a}_2^s \end{matrix}$，如图 XCH001_052_02 所示。

例如：$Ni(100)_{\sqrt{2}\times\sqrt{2}-45^0(S)}$ —— 其中 S 为表面吸附原子。

不同的方法可以获得不同的再构表面，表面的再构现象与表面原子的弛豫、原子的吸附有关，通常可由低能电子衍射（LEED， Low Energy Electron Diffraction）获得表面再构的几何规律。

第二章 固体的结合

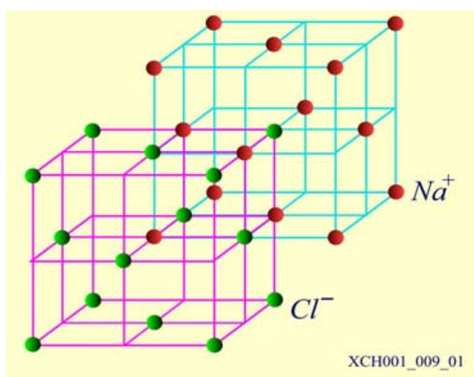
☛ 晶体结合的类型

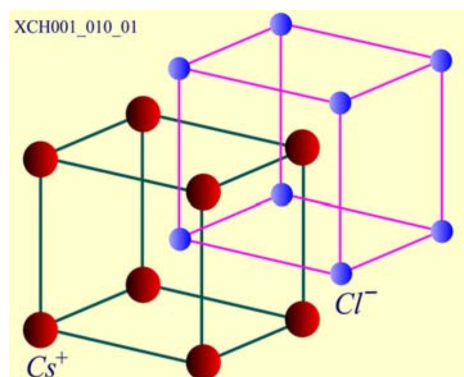
☛ 晶体结合的物理本质

☛ 固体结合的基本形式与固体材料的结构、物理和化学性质有密切联系

§ 2.1 离子性结合

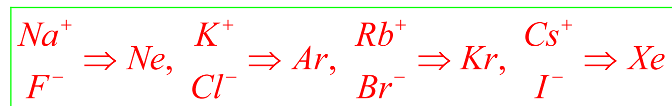
元素周期表中第 I 族碱金属元素（Li、Na、K、Rb、Cs）与第 VII 族的卤素元素（F、Cl、Br、I）化合物（如 NaCl，CsCl，晶体结构如图 XCH001_009_01 和 XCH001_010 所示）所组成的晶体是典型的离子晶体，半导体材料如 CdS、ZnS 等亦可以看成是离子晶体。





1. 离子晶体结合的特点

以 CsCl 为例，在凝聚成固体时，Cs 原子失去价电子，Cl 获得了电子，形成离子键。以离子为结合单元，正负离子的电子分布高度局域在离子实的附近，形成稳定的球对称性的电子壳层结构；



☛ 离子晶体的模型：可以把正、负离子作为一个刚球来处理；

☛ 离子晶体的结合力：正、负离子之间靠库仑吸引力作用而相互靠近，当靠近到一定程度时，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层的电子云的交迭会产生强大的排斥力。当排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体；

☛ 一种离子的最近邻离子为异性离子；

☛ 离子晶体的配位数最多只能是 8（例如 CsCl 晶体）；

☛ 由于离子晶体结合的稳定性导致了它的导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小；

☛ 大多数离子晶体对可见光是透明的，在远红外区有一特征吸收峰。

氯化钠型(NaCl、KCl、AgBr、PbS、MgO)(配位数 6)

氯化铯型(CsCl、 TlBr、 TlI)（配位数 8）

离子结合成分较大的半导体材料 ZnS 等（配位数 4）

2. 离子晶体结合的性质

1）系统内能的计算

晶体内能为所有离子之间的相互吸引库仑能和重叠排斥能之和。以 NaCl 晶体为例，r 为相邻正负离子的距离，一个正离子的平均库仑能：$\frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{q^2(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\varepsilon_0(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2)^{1/2}}$

——n_1, n_2, n_3 遍及所有正负离子，因子 1/2—库仑作用为两个离子所共有，一个离子的库伦能为相互作用能的一半。

一个负离子的平均库仑能：$\frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{(-q)^2(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\varepsilon_0(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2)^{1/2}}$ ——n_1, n_2, n_3 遍及所有正负离子，因子 1/2—库仑作用为两个离子所共有，一个离子的库伦能为相互作用能的一半。

☛ 一个原胞有两个离子，其原胞的能量：$\sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{q^2(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\varepsilon_0(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2)^{1/2}}$

即 $\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

$-\alpha = \sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}}$ ——α:马德隆常数，完全取决于晶体的结构。

几种常见的晶体晶格的马德隆常数

离子晶体	NaCl	CsCl	ZnS
马德隆常数	1.748	1.763	1.638

相邻两个离子因电子云有显著重叠时的排斥能：be^{-r/r_0} 或者 $\frac{b}{r^n}$

在 NaCl 晶体中只考虑近邻离子的排斥作用，每个原胞的平均排斥能：$6\frac{b}{r^n}$

☛ 晶体中有 N 个原胞，系统的内能：$U = N[-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + 6\frac{b}{r^n}] = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

$A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0}$，$B = 6b$

2）平衡时晶体的体积和晶格常数

原子形成晶体以后，系统具有更低的能量。

如果分散周期性排列的原子构成的系统，其内能为零，形成晶体时内能降低，放出能量 W，称 W 为结合能。－W 就是结合成晶体后系统的内能。

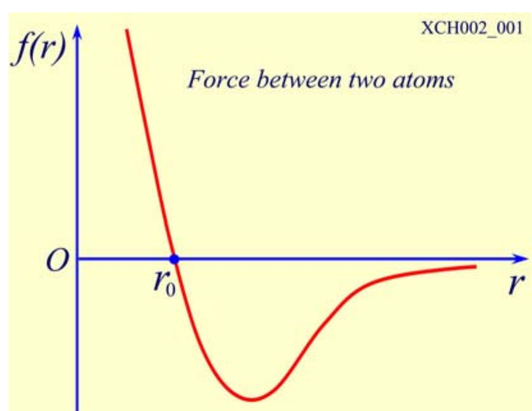
不考虑热效应，外界作功等于系统内能增量，即 $-pdV = dU$，$p = -\frac{dU}{dV}$

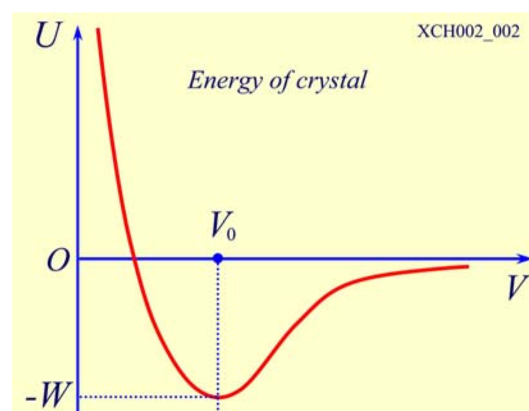
在一般条件下 $-\frac{dU}{dV} = p_0 \approx 0$

晶体只受大气压的作用，对晶体体积的影响很小，由此可以确定晶体平衡时的体积和晶格常数。

离子晶体的内能：$U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

图 XCH002_001 和图 XCH002_002 是原子之间的作用力和势能曲线。平衡位置，吸引力与排斥力相互抵消，原子的相互作用势能最小 —— 体系的内能最低。





☛ 晶格常数：令 $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0}=0$， $-\frac{A}{r_0^2}+\frac{nB}{r_0^{n+1}}=0$， $r_0=(\frac{nB}{A})^{\frac{1}{n-1}}$

NaCl 晶体为面心立方晶格，原胞体积 $\frac{1}{4}a^3=\frac{1}{4}(2r_0)^3=2r_0^3$

—— 对于 NaCl 晶体相邻正负离子之间的距离 r_0 为相邻正粒子之间距离的二分之一： $r_0=a/2$

☛ 平衡时 NaCl 晶体体积： $V_0=2Nr_0^3$

3）晶体的体变模量和结合能

体变模量： $K=\frac{dp}{-\frac{dV}{V}}$，将 $p=-\frac{dU}{dV}$ 代入得到 $K=(V\frac{d^2U}{dV^2})$

平衡状态下： $K=(V\frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$，将 $U=N[-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}]$ 和 $V=2Nr^3$ 代入

得到 $K=\frac{1}{18r_0}\{-\frac{2A}{r_0^3}+\frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}]$

利用 $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0}=0$ 得到的： $-\frac{A}{r_0^2}+\frac{nB}{r_0^{n+1}}=0$ 和 $A=-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0}$

☛ 体变模量 $K=\frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0\times 18r_0^4}$

—— 依据实验测得的晶格常数和体变模量，从上式可以确定排斥力中的参数 n。

晶体的结合能： $W=-U(r_0)$

将 $U=N[-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}]$、 $-\frac{A}{r_0^2}+\frac{nB}{r_0^{n+1}}=0$ 和 $A=-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0}$ 代入

☛ 晶体的结合能 $W=\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}(1-\frac{1}{n})$

—— 根据不同晶体确定的 n，可以计算结合能。

§ 2.2 共价结合

共价结合是靠两个原子各贡献一个电子，形成所谓的共价键。

元素周期表中第 IV 族元素 C($Z=6$)、Si、Ge、Sn (灰锡)等晶体，属金刚石结构，为共价晶体。

共价键的现代理论以氢分子的量子理论为基础。

两个氢原子 A 和 B，在自由状态下时，各有一个电子，其归一化波函数：φ_A *and* φ_B

每个氢原子中的电子满足薛定谔方程：
$$\begin{aligned}(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_A)\varphi_A=\varepsilon_A\varphi_A\\(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_B)\varphi_B=\varepsilon_B\varphi_B\end{aligned}$$
—— V_A，V_B 为原子核的库仑势

—— 当原子相互靠近，波函数交叠，形成共价键。此时两个电子为两个氢原子所共有。

描写其状态的哈密顿量：$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V_{A1}+V_{A2}+V_{B1}+V_{B2}+V_{12}$

—— 下标 A 和 B 代表两个原子，1 和 2 代表两个电子。

氢分子体系的电子满足的薛定谔方程：$H\psi=E\psi$

用分子轨道法(Molecular Orbital method MO method)简化处理问题。

—— 首先忽略两个电子之间的相互作用V_{12}，使问题简化为单电子问题。

—— 其次，假定两个电子总的波函数：$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})$

$\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r})$ 分别是氢分子中两个电子的波函数。

$\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r})$ —— 分子轨道波函数

分别满足薛定谔方程：
$$\begin{aligned}(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2+V_{A1}+V_{B1})\psi_1=\varepsilon_1\psi_1\\(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V_{A2}+V_{B2})\psi_2=\varepsilon_2\psi_2\end{aligned}$$
—— 单电子波动方程

因为两个等价的原子 A 和 B 有：$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_0$，可以选取分子轨道波函数$\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r})$为原子轨道波函数$\varphi_1(\vec{r}),\varphi_2(\vec{r})$的线性组合 —— 原子轨道线性组合(Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)。

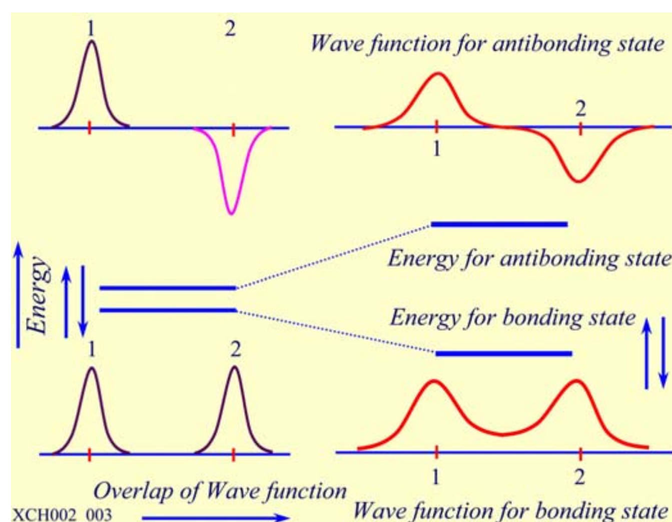
$\psi_i(\vec{r})=C_i[\varphi_A(\vec{r})+\lambda_i\varphi_B(\vec{r})]$ —— 变分计算待定因子$\lambda=\pm1$，C_i为归一化常数

分子轨道波函数：
$$\psi_+=C_+(\varphi_A+\varphi_B) \qquad Bonding\ state$$
$$\psi_-=C_-(\varphi_A-\varphi_B) \qquad Antibonding\ state$$

两种分子轨道之间的能量差别：
$$\varepsilon_+=\frac{\int\psi_+^*H\psi_+d\vec{r}}{\int\psi_+^*\psi_+d\vec{r}}=2C_+^2(H_{aa}+H_{ab})$$
$$\varepsilon_-=\frac{\int\psi_-^*H\psi_-d\vec{r}}{\int\psi_-^*\psi_-d\vec{r}}=2C_-^2(H_{aa}-H_{ab})$$

—— $H_{aa}=\int\varphi_A^*H\varphi_Ad\vec{r}=\int\varphi_B^*H\varphi_Bd\vec{r}\approx\varepsilon_0$，$H_{ab}=\int\varphi_A^*H\varphi_Bd\vec{r}=\int\varphi_B^*H\varphi_Ad\vec{r}<0$

$H_{ab}<0$表示负电子云与原子核之间的库仑作用，这使得成键态的能量相对于原子的能级降低了，与此同时反键态的能量升高了。在成键态上可以填充两个自旋相反的电子，使体系的能量下降，意味着有相互吸引的作用。如图 XCH002_003 所示。



XCH002_003

共价键结合具有两个基本特征：饱和性和方向性

饱和性 —— 以共价键形式结合的原子所能形成的键的数目有一个最大值，每个键含有 2 个电子，分别来自两个原子。

共价键是由未配对的电子形成，价电子壳层如果不到半满，所有的电子都可以是不配对的，因此成

键的数目就是价电子数目；当价电子壳层超过半满时，根据泡利原理，部分电子必须自旋相反配对，因此能形成的共价键数目小于价电子数目；

IV 族一VII 族的元素依靠共价键结合，共价键数目符合 8－N 原则。

方向性 —— 原子只在特定的方向上形成共价键，各个共价键之间有确定的相对取向。

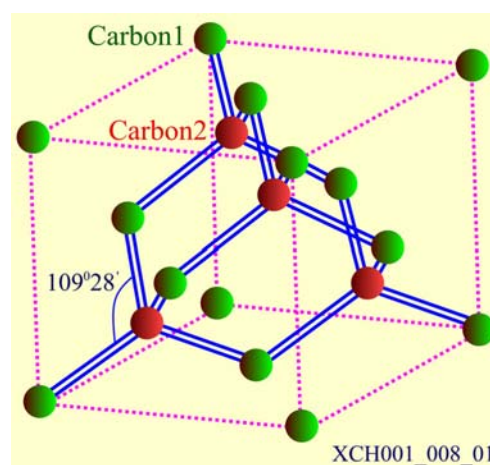
根据共价键的量子理论，共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度，即一个原子在价电子波函数最大的方向上形成共价键。

—— 但对于金刚石中 C 原子形成的共价键，要用“轨道杂化”理论进行解释。

C原子中：6 个电子，$1s^2$，$2s^2$和 $2p^2$。在这种情况下只有 2 个电子是未配对的。而在金刚石中每个C原子和 4 个近邻的C原子形成共价键。

在金刚石中共价键的基态是以 2s 和 2p 波函数组成的新的电子状态组成的：

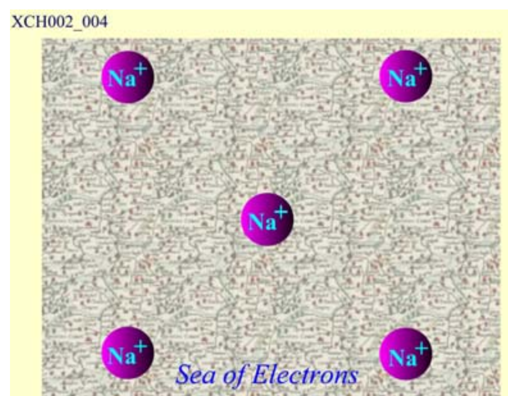
$$\psi_{h_1}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{h_2}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{h_3}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{h_4}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$



杂化轨道的特点使它们的电子云分别集中在四面体的 4 个顶角方向上，4 个 2s 和 2p 电子都成为未配对的，可以在四面体顶角方向上形成 4 个共价键。

两个键之间的夹角：$109^0 28'$ —— 如图 XCH001_008_01 所示。

§ 2.3 金属性结合



第 I 族、第 II 族元素及过渡元素都是典型的金属晶体，它们的最外层电子一般为 1~2 个。组成晶体时每个原子的最外层电子为所有原子所共有，因此在结合成金属晶体时，失去了最外层（价）电子的原子实“沉浸”在由价电子组成的“电子云”中。如图 XCH002_004 所示。

这种情况下，电子云和原子实之间存在库仑作用，体积越小电子云密度越高，库仑相互作用的能愈低，表现为原子聚合起来的作用。

♣ 金属晶体结合力：主要是原子实和电子云之间的静电库仑力，对晶体结构没有特殊的要求，只要求排列最紧密，这样势能最低，结合最稳定。因此大多数金属具有面心立方结构，即立方密积或六角密积，配位数均为 12。

♣ 立方密积（*Cu*、*Ag*、*Au*、*Al*）（面心立方结构）（配位数 12）

♣ 六角密积(*Be*、*Mg*、*Zn*、*Cd*)

♣ 体心立方结构(*Li*、*Na*、*K*、*Rb*、*Cs*、*Mo*、*W*)（配位数 8）

♣ 良好的导电本领，结合能比前面两种晶体要低一些，过渡金属的结合能较大。

晶体的平衡是依靠库仑作用力和一定的排斥力而维持的。

排斥来自两个方面

—— 但体积减小，电子云的密度增大，电子的动能将增加

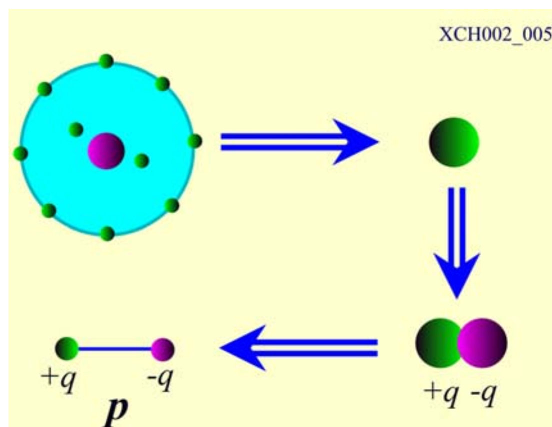
—— 当原子实相互接近到一定的距离时，它们的电子云发生显著的重叠，将产生强烈的排斥作用。

金属性结合对原子的排列没有特殊的要求，这使得容易造成原子排列的不规范性，使其具有很大的范性。

§ 2.4 范德瓦耳斯结合

元素周期表中第 VIII 族（惰性）元素在低温下所结合成的晶体，是典型的非极性分子晶体。为明确起见，我们只介绍这种分子晶体。

惰性元素最外层的电子为 8 个，具有球对称的稳定封闭结构。但在某一瞬时由于正、负电中心不重合而使原子呈现出瞬时偶极矩，这就会使其它原子产生感应极矩。非极性分子晶体就是依靠这瞬时偶极矩的互作用而结合的，这种结合力是很微弱的。1873年范德瓦耳斯（Van der Waals）提出在实际气体分子中，两个中性分子间存在着“分子力”。当时他并没有指出这力的物理本质，现在知道瞬时偶极矩引起的力是分子力的一种。如图 XCH002_005 所示。



惰性元素因具有球对称，结合时排列最紧密以使势能最低，所以 Ne、Ar、Kr、Xe 的晶体都是面心立方结构。它们是透明的绝缘体，熔点特低，分别为 24K、84K、117K 和 161K。

两个惰性原子之间的相互作用势能

两个相距为 r 的原子，虽然电子是对称分布，但在某个瞬时具有电偶极矩。

设原子 1 的瞬时电偶极矩：$\vec{p}_1$，$\vec{p}_1$ 在 r 处产生的电场 $E \sim \frac{p_1}{r^3}$，原子 2 在这个电场的作用下将感应形成偶极矩 $\vec{p}_2$：$p_2 = \alpha E$，α 为原子的极化率。

两个电偶极子之间的相互作用能：$\Delta E = \frac{p_1 p_2}{r^3}$，$\Delta E = \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$

相互作用能与 $\vec{p}_1$ 的平方成正比，对时间的平均值不为零。这种力随距离增加下降很快，两个原子之间的相互作用很弱。

靠范德瓦耳斯力相互作用结合的两个原子的相互作用势能可以表示为：$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$

其中 $\frac{B}{r^{12}}$ 为重叠排斥作用势能，A 和 B 为经验参数，都是正数。

引入新的参量：$\varepsilon\ \ and\ \ \sigma$，$4\varepsilon\sigma^6 = A,\ 4\varepsilon\sigma^{12} = B$

$u(r)=4\varepsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12}-(\frac{\sigma}{r})^{6}]$——勒纳－琼斯（Lennard-Jones）势

晶体的（N 个原子）总的势能：$U(r)=\frac{1}{2}N(4\varepsilon)[A_{12}(\frac{\sigma}{r})^{12}-A_{6}(\frac{\sigma}{r})^{6}]$（参照《固体物理学》（上）方俊鑫教材)。

根据势能函数的最小值可以确定晶格常数、结合能和体变模量。

§2.5 元素和化合物晶体结合的规律性

一种晶体采取何种基本结合方式取决于原子束缚电子能力的强弱。原子的负电性是用来标志原子得失电子能力的物理量。

Mulliken 原子负电性定义：负电性＝0.18(电离能＋亲和能)（eV）

电离能：使原子失去一个电子所需要的能量；

亲和能：中性原子吸收一个电子成为负离子所放出的能量。

第三章 晶格振动与晶体的热学性质

实际晶体中的原子在平衡位置为原点作振动，晶格振动的研究，最早是从晶体的热学性质开始的。热容量是热运动在宏观性质上最直接的表现。

杜隆－珀替经验规律：一摩尔固体有 N 个原子，有 3N 个振动自由度，按能量均分定律，每个自由度平均热能为 kT

摩尔热容量： $3Nk = 3R$ —— 将固体的热容量和原子的振动联系起来。

—— 实验表明在较低的温度下，热容量随着温度的降低而不断下降。

—— 晶格振动是研究固体宏观性质和微观过程的重要基础。

晶格振动对晶体的热学性质、电学性质、光学性质、超导电性、磁性、结构相变有密切关系。

晶格振动在晶体中形成了各种模式的波，简谐近似下，系统的哈密顿量为相互独立的简谐振动哈密顿量之和，这些模式是相互独立的，模式所取的能量值是分立的，可以用一系列独立的简谐振子来描述这些独立而又分立的振动模式。

这些谐振子的能量量子 —— 声子。晶格振动的总体就可看作是声子的系综。

§ 3.1 简谐近似和简正坐标

简谐近似：只考虑最近邻原子之间的相互作用。

晶体由 N 个质量为 m 的原子组成。考虑第 n 个原子。

—— 第 n 原子的平衡位矢： $\vec{R}_n$

—— 第 n 原子偏离平衡位置的位移矢量： $\vec{\mu}_n(t)$ —— 可以将其作为原子位移矢量宗量

—— 第 n 原子的位置矢量： $\vec{R}_n' = \vec{R}_n + \vec{\mu}_n(t)$

$\vec{\mu}_n(t)$ 在三个方向上的分量： $\mu_i \quad (i = 1,\ 2,\ 3)$

—— 对于 N 个原子位移矢量共有 3N 个分量： $\mu_i \quad (i = 1,\ 2,\ 3\ 4,\cdots,\ 3N)$

N 个原子体系的势能在平衡位置展开： $V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N}(\frac{\partial V}{\partial \mu_i})_0 \mu_i + \frac{1}{2}\sum_{i,\,j=1}^{3N}(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j})_0 \mu_i \mu_j + High\ \ items$

—— 取$V_0=0$，在平衡位置：$(\frac{\partial V}{\partial \mu_i})_0=0$，不计高阶项

得到：$V=\frac{1}{2}\sum_{i,\,j=1}^{3N}(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j})_0 \mu_i \mu_j$ —— 简谐近似条件下的势能函数

N 个原子体系的动能函数：$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^{\,2}$

系统的哈密顿量：$H=T+V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^{\,2}+\frac{1}{2}\sum_{i,\,j=1}^{3N}(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j})_0 \mu_i \mu_j$

—— 直接应用上式去求解系统的问题，由于存在坐标的交叉项而变得非常困难。

引入正则（简正）坐标：

$Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{2N}$ —— 原子的坐标和正则坐标通过正交变换联系起来。

动能为正定，据线性代数理论，假设存在线性变换：$\sqrt{m_i}\,\mu_i=\sum_{i=1}^{3N} a_{ij} Q_j$

系统的哈密顿量：$H=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{Q}_i^{\,2}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2 Q_i^2$

拉格朗日函数：$L=T-V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{Q}_i^{\,2}-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2 Q_i^2$

正则动量：$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}=\dot{Q}_i$

系统的哈密顿量：$H=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2 Q_i^2$ —— 消除了交叉项

由正则方程：

$$\dot{Q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial Q_i}$$

得到：$\ddot{Q}_i+\omega_i^2 Q_i=0,\ i=1,\ 2,\ 3,\cdots 3N$ —— 3N 个独立无关的方程。

任意简正坐标方程的解：$Q_i = A\sin(\omega_i t+\delta)$ —— 振动圆频率 ω_i

简正振动：表示整个晶体所有原子都参与的振动，且振动频率相同。

振动模：由简正坐标所代表的所有原子一起参与的共同振动，称为一个振动模。

—— 如果只考察某一个振动模，原子的位移宗量坐标：$\mu_i = \frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}}Q_j = \frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}}A\sin(\omega_j t+\delta)$

—— 如果晶体中存在多个振动模，原子的位移宗量坐标：$\mu_i = \sum_{i=1}^{3N}\frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}}A\sin(\omega_j t+\delta)$

系统的能量本征值计算

正则动量算符：$\hat{p}_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_i}$

系统薛定谔方程：$(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}p_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2 Q_i^2)\psi(Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{3N}) = E\psi(Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{3N})$

$$[\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2 Q_i^2)]\psi(Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{3N}) = E\psi(Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{3N})$$

任意一个简正坐标：$\frac{1}{2}[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2]\varphi(Q_i) = \varepsilon_i\varphi(Q_i)$ —— 谐振子方程

能量本征值：$\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$

本征态函数：$\varphi_{ni}(Q_i) = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}}\exp(-\frac{\xi^2}{2})H_{ni}(\xi)$，$\xi = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}}Q_i$，$H_{ni}(\xi)$ —— 厄密多项式

系统能量本征值：$E = \sum_{i=1}^{3N}\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N}(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$

系统本征态函数：$\psi(Q_1,\ Q_2,\ Q_3,\cdots Q_{3N}) = \prod_{i=1}^{3N}\varphi_{ni}(Q_i)$

§ 3.2 一维单原子链

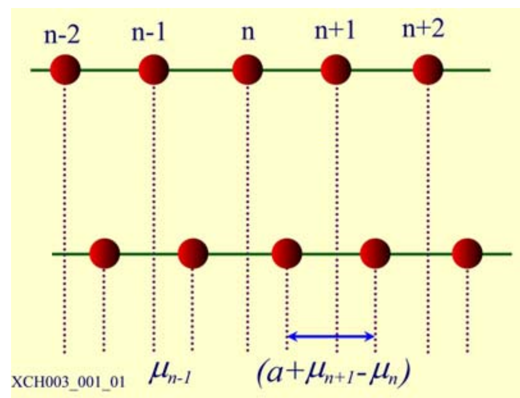
☛ 绝热近似条件：电子对离子运动的影响，可以通过引入一个均匀分布的负电荷所产生的常量势场近似处理。这样就将电子的运动和离子的运动分开。

晶格具有周期性，晶格的振动具有波的形式 —— 格波。

☛ 格波的研究：先计算原子之间的相互作用力，再根据牛顿第二定律列出原子的微分运动方程，最后求解方程。

一维原子链，每个原子都具有相同的质量 m，平衡时原子间距 —— 晶格常数 a。

如图 XCH003_001_01 所示。



☛ 原子之间的作用力

由于热运动各原子离开了它的平衡位置，μ_n 代表第 n 个原子离开平衡位置的位移，第 n 个原子和第 n+1 个原子间的相对位移：$\mu_{n+1}-\mu_n$。

设在平衡位置时，两个原子间的互作用势能是 $v(a)$

—— 产生相对位移 $\delta=\mu_{n+1}-\mu_n$ 后相互作用势能变成 $v(a+\delta)$

将 $v(a+\delta)$ 在平衡位置附近展开，得到：$v(a+\delta)=v(a)+(\frac{dv}{dr})_a\delta+\frac{1}{2}(\frac{d^2v}{dr^2})_a\delta^2+High\ \ items$

—— 第一项 $v(a)$ 为常数

—— 第二项 $(\frac{dv}{dr})_a$ 为零_____在平衡时势能取极小值

—— 当 a 很小，即振动很微弱时，势能展式中可只保留到二阶项。

相邻原子间的作用力：$f=-\frac{dv}{d\delta}\approx-\beta\delta$ —— 简谐近似

$\beta=(\frac{d^2v}{dr^2})_a$ —— 恢复力常数

☛ 原子的运动方程

如果只考虑相邻原子的互作用，则第 n 个原子所受到的总作用力：

$$\beta(\mu_{n+1}-\mu_n)-\beta(\mu_n-\mu_{n-1})=\beta(\mu_{n+1}+\mu_{n-1}-2\mu_n)$$

第 n 个原子的运动方程：$m\frac{d^2\mu_n}{dt^2}=\beta(\mu_{n+1}+\mu_{n-1}-2\mu_n)$，$(n=1,\ 2,\ 3\cdots,N)$

对于每一个原子，都有一个类似上式的运动方程，因此方程的数目和原子数相同。

☛ 原子运动方程的解和振动频率

设方程组的解是一振幅为 A、角频率为ω的简谐振动函数：$\mu_n=Ae^{i(\omega t-naq)}$

—— qna 表示第 n 个原子振动的位相因子

将 $\mu_{n+1}=Ae^{i[\omega t-(n+1)aq]}$、$\mu_{n-1}=Ae^{i[\omega t-(n-1)aq]}$ 和 $\mu_n=Ae^{i(\omega t-naq)}$ 代回到运动方程：

$$m\frac{d^2\mu_n}{dt^2}=\beta(\mu_{n+1}+\mu_{n-1}-2\mu_n)$$

消去共同因子，得到：$-m\omega^2=\beta(e^{iaq}+e^{-iaq}-2)$

利用欧拉公式后得到：$\omega^2=\frac{2\beta}{m}[1-\cos aq]$，$\omega^2=\frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{aq}{2})$

格波的波速 $v_p=\frac{\omega}{q}$ 一般是波长 λ 的函数。

$\omega\sim q$ 关系代表一维简单晶格中格波的色散关系 —— 振动频谱。

☛ 格波 $\mu_n=Ae^{i(\omega t-naq)}$ 的意义

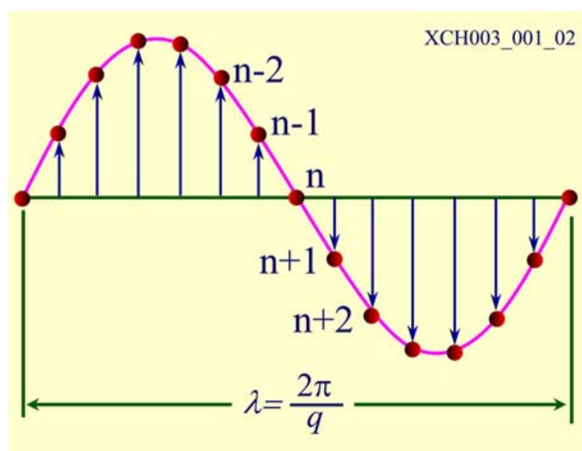
连续介质波：$Ae^{i(\omega t-2\pi\frac{x}{\lambda})}=Ae^{i(\omega t-qx)}$

波数：$q=\frac{2\pi}{\lambda}$

格波：$\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

—— 晶体中格波和连续介质波具有完全类似的形式。一个格波表示的是所有原子同时做频率为 ω 的振动。在简谐近似下，格波是简谐平面波，如图 XCH003_001_02 所示。

—— 图中的向上的箭头代表原子沿 X 轴向右振动，向下的箭头代表原子沿 X 轴向左振动。箭头的长度代表原子离开平衡位置位移的大小。



格波的波长：$\lambda = \dfrac{2\pi}{q}$

格波的波矢：$\vec{q} = \dfrac{2\pi}{\lambda}\vec{n}$

—— $\vec{n}$ 代表沿格波传播方向的单位矢量

格波的相速度：$v_p = \dfrac{\omega}{q}$

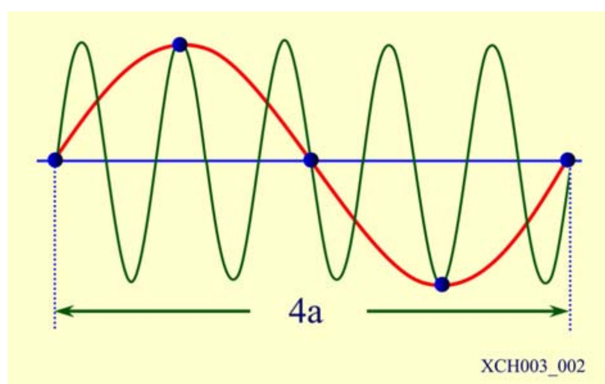
不同原子间位相差：$n'aq - naq = (n' - n)aq$

相邻两个原子的位相因子差：$(n+1)aq - naq = aq$

☛ 格波波矢的取值和布里渊区

相邻原子位相差：$aq \Rightarrow 2\pi + aq$ 时，所有原子的振动没有任何改变。

如图 XCH003_002 所示，格波 1（红色标示）的波矢：$q_1 = \dfrac{2\pi}{4a} = \dfrac{\pi}{2a}$



相邻原子的位相差：$aq_1 = \dfrac{\pi}{2}$

格波 2（绿色标示）的波矢：$q_2 = \dfrac{2\pi}{\frac{4a}{5}} = \dfrac{5\pi}{2a}$

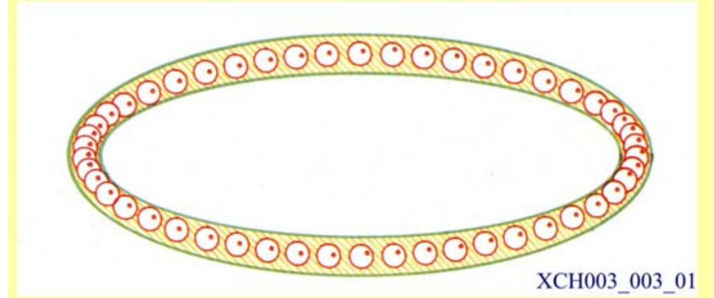
相邻原子的位相差：$aq_2 = 2\pi + \dfrac{\pi}{2}$

—— 两种波矢下，格波描述的原子振动是完全相同。

波矢的取值：$-\pi < aq \le \pi$，$-\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a}$ —— 第一布里渊区。

—— 只要研究清楚第一布里渊区的晶格问题就可以，其它区域不能提供新的物理信息。

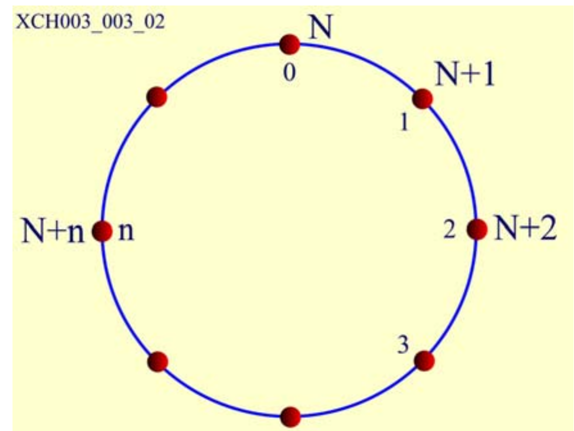
☛ 玻恩－卡门（Born-Karman）周期性边界条件



以上的讨论是将一维单原子晶格看作无限长来处理的，这样所有原子的位置是等价的，每个原子的振动形式都一样。实际的晶体都为有限的，形成的链不是无穷长，这样链两头的原子就不能用中间原子的运动方程来描述。玻恩－卡门（Born-Karman）提出采用周期性条件可以解决上述困难。如图 XCH003_003_01 所示。

由 N 个原子头尾相接形成一个环链，它保持了所有原子等价的特点，而且 N 很大，其中的原子运动近似为直线运动。在处理问题时要考虑到环链的循环性。

如图 XCH003_003_02 所示，设第 n 个原子的位移 μ_n，那么再增加 N 个原子之后，第 N+n 个原子的位移为 μ_{N+n}



则有：$\mu_{N+n} = \mu_n$，即 $Ae^{i[\omega t-(n+1)aq]} = Ae^{i[\omega t-naq]}$

要求：$e^{-iNaq} = 1$，$Naq = 2\pi h$

$q = \frac{2\pi}{Na} \times h$，h 为整数

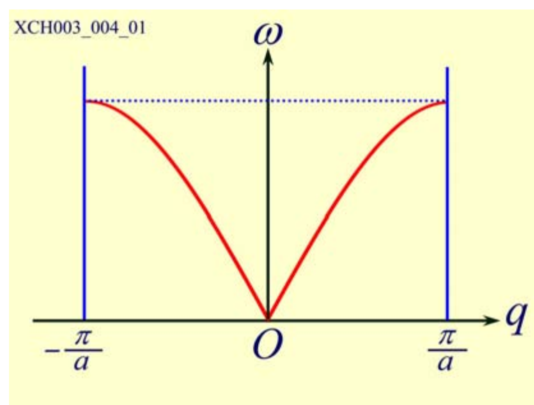
波矢的取值范围：$-\frac{\pi}{a} < q \le \frac{\pi}{a}$

所以：$-\frac{N}{2} < h \le \frac{N}{2}$，$h = -\frac{N}{2}+1,\ -\frac{N}{2}+2,\ -\frac{N}{2}+3,\ \cdots 0, \cdots \frac{N}{2}-2,\ \frac{N}{2}-1,\ \frac{N}{2}$

h 只能取 N 个整数值，波矢 q 也只能取 N 个不同的分立值。所以在第一布里渊区包含 N 个状态。

第一布里渊区状态数说明：每个波矢在第一布里渊区占的线度：$q = \frac{2\pi}{L}$，$L = Na$

第一布里渊区的线度：$q=\dfrac{2\pi}{a}$



第一布里渊区状态数：$N'=\dfrac{2\pi/a}{2\pi/L}=N$

☛ 色散关系 $\omega^2=\dfrac{4\beta}{m}\sin^2(\dfrac{aq}{2})$

由于频率是波数的偶函数，$\omega=2\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}\left|\sin(\dfrac{aq}{2})\right|$

色散关系曲线是周期性的，关于 $O\omega$ 轴对称的。

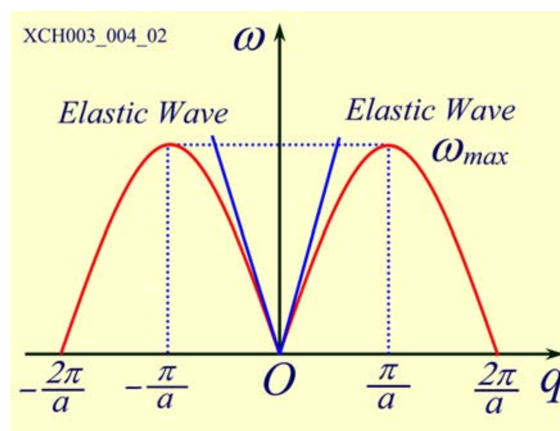
在 q 空间的周期为：$\dfrac{2\pi}{a}$

频率的极小值：$\omega_{\min}=0$，频率的极大值：$\omega_{\max}=2\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}$

当 $0\le q\le\dfrac{\pi}{a}$，与其相应频率的变化范围：$0\le\omega\le 2\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}$

—— 只有频率在 $0\le\omega\le 2\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}$ 之间的格波才能在晶体中传播，其它频率的格波被强烈衰减。因此可以将一维单原子晶格看作成低通滤波器。

☛ 长波极限 $(q\to 0,\ \lambda>>a)$ 情况



当 $q\to 0$，即波长很长时，$\sin(\dfrac{qa}{2})\approx\dfrac{qa}{2}$

—— $\omega=a\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}|q|$

色散关系如图 XCH003_004_02 所示。

在长波极限下一维单原子晶格格波的色散关系和连续介质中弹性波的色散关系 $\omega=V_{Elastic}q$ 一致。

相邻原子之间的作用力：$f=\beta\delta$，$f=\beta a(\frac{\delta}{a})$

—— $K=\beta a$ 原子链的伸长模量

格波传播速度：$c=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$，$c=\sqrt{\frac{\beta a}{m/a}}=\sqrt{\frac{K}{\rho}}$

连续介质弹性波的相速度：$V_{Elastic}=\sqrt{\frac{K}{\rho}}$，$K,\rho$ 分别为连续介质的弹性模量和介质密度。

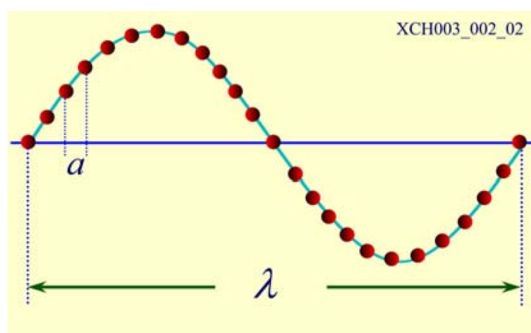
—— 可见两者相速度相同。因此在长波极限下，对于一维单原子晶格格波可以看作是弹性波，晶格可以看成是连续介质。

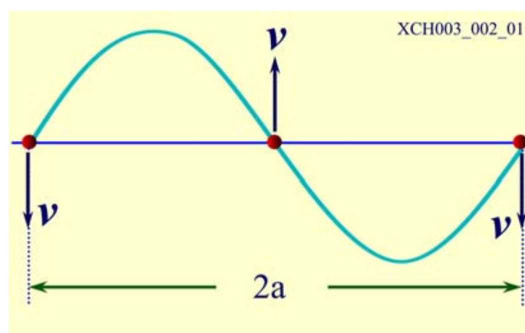
☛ 短波极限 $(q\rightarrow\frac{\pi}{a})$ 情况

从 $\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin(\frac{aq}{2})\right|$ 可以看出，此时 ω 有最大值，$\omega_{\max}=2(\frac{\beta}{m})^{\frac{1}{2}}$

—— 长波极限下，相邻两个原子之间振动的位相差：$q(n+1)a-qna=qa\rightarrow 0$

—— $\lambda=\frac{2\pi}{q}\rightarrow\infty$：一个波长内包含许多原子，晶格可以看作是连续介质。如图 XCH003_002_02 所示。





在短波极限下，当 $(q=\frac{\pi}{a})$

格波的波长：$\lambda=\frac{2\pi}{q}=2a$ —— 两个相邻原子的振动位相相反。如图 XCH003_002_01 所示。

☛ 原子位移和简正坐标的关系

第 q 个格波引起第 n 个原子的位移：$\mu_{nq} = A_q e^{i(\omega_q t - naq)}$

第 n 个原子总的位移：$\mu_n = \sum_q \mu_{nq} = \sum_q A_q e^{i(\omega_q t - naq)}$

令：$Q_q = \sqrt{Nm} A e^{i\omega_q t}$，则：$\mu_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q e^{-inaq}$，$\sqrt{m}\mu_n = \sum_q (1/\sqrt{N}) Q_q e^{-inaq}$

比较$\sqrt{m}\mu_n = \sum_q (1/\sqrt{N}) Q_q e^{-inaq}$ 和$\sqrt{m}\mu_n = \sum_{j=1}^{3N} a_{nj} Q_j$

得到：$a_{nq} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-inaq}$

简正坐标$Q_q = \sqrt{Nm} A e^{i\omega_q t}$

线性变换$a_{nq} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-inaq}$ —— 么正变换（为复数形式）。

☛ 动能和势能具有平方和的形式

原子位移为实数，要求$Q^*(q) = Q(-q)$

$\frac{1}{\sqrt{N}} e^{-inaq}$ 为 N 项独立的模式，具有正交性，即：$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{ina(q-q')} = \delta_{q,q'}$

$q = q'$： $\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{ina(q-q')} = 1$

$q \neq q'$，令 $q - q' = s$

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{ina(q-q')} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{inas} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} (e^{ias})^n = \frac{1-e^{iNas}}{1-e^{ias}}$$

利用 $q=\frac{2\pi}{Na}\times h$ 和 $q-q'=s$，得到：$\frac{1-e^{iNas}}{1-e^{ias}}=\frac{1-e^{iNa\cdot\frac{h}{Na}2\pi}}{1-e^{\frac{2\pi ih}{Na}}}=0$

☛ 动能的正则坐标表示：$T=\frac{1}{2}\sum_n m\dot{\mu}_n^2$

将 $\sqrt{m}\mu_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_q Q_q e^{-inaq}$ 代入得到：$T=\frac{1}{2}\sum_q\left|\dot{Q}_q\right|^2$

☛ 势能的正则坐标表示：$U=\frac{1}{2}\beta\sum_n(\mu_n-\mu_{n-1})^2$

将 $\sqrt{m}\mu_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_q Q_q e^{-inaq}$ 和 $\sqrt{m}\mu_{n-1}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{q'} Q_{q'} e^{-i(n-1)aq'}$

$$U=\frac{\beta}{2m}\{\sum_{q,q'}Q_qQ_{q'}[e^{ia(q+q')}+1-e^{iaq}-e^{iaq'}]\}\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}e^{ina(q+q')}$$

$q'=-q$：$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}e^{ina(q+q')}=1$；$q'\neq-q$：$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}e^{ina(q+q')}=0$

$U=\frac{\beta}{2m}\sum_q Q_qQ_{-q}\{2-e^{iaq}-e^{-iaq}\}$，$U=\frac{\beta}{m}\sum_q Q_qQ_{-q}\{1-\cos(aq)\}$

将 $\omega_q^2=\frac{2\beta}{m}\{1-\cos(aq)\}$ 代入得到：$U=\frac{1}{2}\sum_q\omega_q^2Q_qQ_{-q}$，$U=\frac{1}{2}\sum_q\omega_q^2\left|Q_q\right|^2$

☛ 哈密顿量：$H=T+U=\frac{1}{2}\sum_q\left|\dot{Q}_q\right|^2+\frac{1}{2}\sum_q\omega_q^2\left|Q_q\right|^2=\frac{1}{2}\sum_q(\left|\dot{Q}_q\right|^2+\omega_q^2\left|Q_q\right|^2)$

—— 即 $Q_q=\sqrt{Nm}Ae^{i\omega_q t}$ 是系统复数形式的简正坐标。

实数形式的简正坐标：令 $Q(q)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a(q)+ib(q)]$，则：$Q^*(q)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a(q)-ib(q)]$

带入 $T=\frac{1}{2}\sum_q|\dot{Q}_q|^2$ 和 $U=\frac{1}{2}\sum_q\omega_q^2|Q_q|^2$，得到：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{q>0}[\dot{a}^2(q)+\dot{b}^2(q)]$$
$$U=\frac{1}{2}\sum_{q>0}\omega_q^2[a^2(q)+b^2(q)]$$

☛ 哈密顿量：$H=T+U=\frac{1}{2}\sum_{q>0}[\dot{a}^2(q)+\dot{b}^2(q)]+\frac{1}{2}\sum_{q>0}\omega_q^2[a^2(q)+b^2(q)]$

☛ 能量本征值：$\varepsilon_{nq}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_q$

☛ 本征态函数：$\varphi_{nq}(Q_q)=\sqrt{\frac{\omega_q}{\hbar}}\exp(-\frac{\xi^2}{2})H_{nq}(\xi)$，$\xi=\sqrt{\frac{\omega_q}{\hbar}}Q_q$，$H_{nq}(\xi)$ —— 厄密多项式

☛ 一个简正坐标对应一个谐振子方程，波函数是以简正坐标为宗量的谐振子波函数

☛ 声子：晶格振动的能量量子；或格波的能量量子。

一个格波就是一种振动模，称为一种声子，能量为 $\hbar\omega_q$；当这种振动模处于 $(n_q+\frac{1}{2})\hbar\omega_q$ 时，说明有 n_q 个声子。声子是一种元激发，可以电子或光子发生作用，交换能量。

关于晶格振动的问题可以转化为声子系统问题的研究，由于每个振动模式在简谐近似条件下都是独立的，因此声子系统是无相互作用的声子气组成的系统

—— 声子具有能量、动量，可以看作是准粒子

—— 格波在晶体中的可以理解为声子和原子之间的碰撞

—— 电子波在晶体中的散射可以看作是电子和声子之间的相互作用

—— 光在晶体中的散射可以看作是光子和声子之间的相互作用

§ 3.3 一维双原子链 声学波和光学波

☛ 一维复式格子的情形_____一维无限长链

—— P 和 Q 两种不同原子：m、M（M>m）构成的一维复式格子

—— 相邻同种原子间的距离为 2a—— 复式格子的晶格常数。

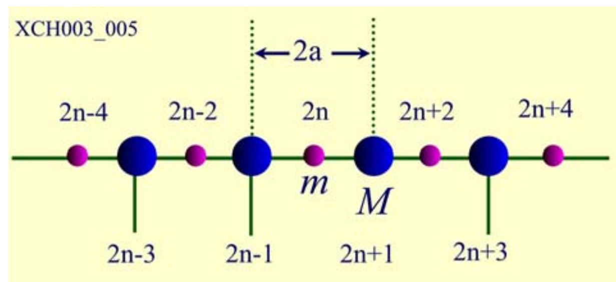
如图 XCH003_005 所示。

质量为 M 的原子位于 2n-1， 2n+1， 2n+3 ……。

质量为 m 的原子位于 2n， 2n+2， 2n+4 ……。

☛ 牛顿运动方程：$\begin{aligned} m\ddot{\mu}_{2n} &= -\beta(2\mu_{2n}-\mu_{2n+1}-\mu_{2n-1}) \\ M\ddot{\mu}_{2n+1} &= -\beta(2\mu_{2n+1}-\mu_{2n+2}-\mu_{2n}) \end{aligned}$ —— 体系 N 个原胞，有 2N 个独立的方程

☛ 方程解的形式：$\begin{aligned} \mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t-(2na)q]} \\ \mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t-(2n+1)aq]} \end{aligned}$



因为 $M > m$，复式格子中不同原子振动的振幅一般来说是不同的。

将 $\begin{aligned} \mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t-(2na)q]} \\ \mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t-(2n+1)aq]} \end{aligned}$ 带回到运动方程得到：

$$\left.\begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta(e^{iaq}+e^{-iaq})B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B &= \beta(e^{iaq}+e^{-iaq})A - 2\beta B \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left.\begin{aligned} (2\beta-m\omega^2)A-(2\beta\cos aq)B=0 \\ -(2\beta\cos aq)A+(2\beta-M\omega^2)B=0 \end{aligned}\right\}$$

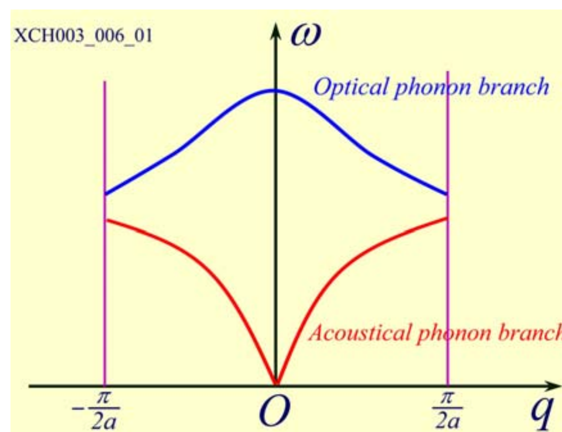
若 A、B 有非零的解，系数行列式满足：$\begin{vmatrix} 2\beta-m\omega^2 & -2\beta\cos aq \\ -2\beta\cos aq & 2\beta-M\omega^2 \end{vmatrix}=0$

☛ $\omega^2 = \beta\dfrac{(m+M)}{mM}\{1\pm[1-\dfrac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$

一维复式晶格的结果与一维单原子晶格的情形比较，ω与 q 之间存在着两种不同的色散关系

—— 一维复式格子晶体中可以存在两种独立的格波

两种不同的格波的色散关系：



$$\omega_+^2 = \beta\frac{(m+M)}{mM}\{1+[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$$

$$\omega_-^2 = \beta\frac{(m+M)}{mM}\{1-[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$$

如图 XCH003_006_01 所示。

☛ 格波的振幅

将 ω_+^2 和 ω_-^2 分别代入
$$(2\beta - m\omega^2)A - (2\beta\cos aq)B = 0$$
$$-(2\beta\cos aq)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0$$

得到 $(\frac{B}{A})_+ = -\frac{m\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta\cos aq}$ 和 $(\frac{B}{A})_- = -\frac{m\omega_-^2 - 2\beta}{2\beta\cos aq}$

相邻原胞之间的位相差：$2aq$

为了保证波函数的单值性，一维复式格子 q 的值限制在：$-\pi < 2aq \le \pi$

$-\frac{\pi}{2a} < q \le \frac{\pi}{2a}$ —— 第一布里渊区

—— 第一布里渊区大小：$\frac{\pi}{a}$

采用周期性边界条件：$N(2aq) = 2\pi h$，$q = \frac{h}{2aN}2\pi$ —— h 为整数

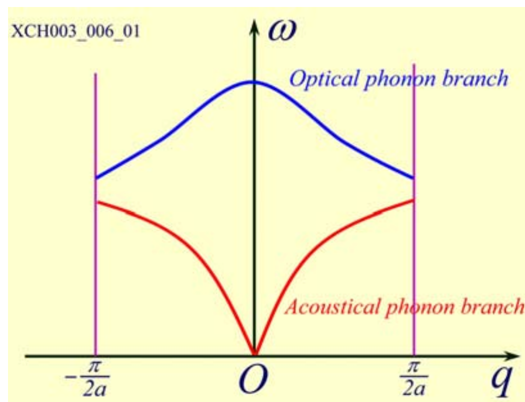
—— 每个波矢在第一布里渊区占的线度：$q = \frac{\pi}{Na}$

—— 第一布里渊区允许 q 的数目：$\frac{\pi}{a}/\frac{\pi}{Na} = N$ —— 晶格中的原胞数目

对应一个 q 有两支格波：一支声学波和一支光学波

—— 总的格波数目为 2N，为原子的数目 2N。

☛ 色散关系的特点



当$q\rightarrow\pm\dfrac{\pi}{2a}$(布里渊边界) —— 短波极限情况

两种格波的频率：

$$(\omega_-)_{\max}=(\frac{\beta}{mM})^{\frac{1}{2}}\{(m+M)-(M-m)\}^{\frac{1}{2}}=(\frac{2\beta}{M})^{\frac{1}{2}}$$

$$(\omega_+)_{\min}=(\frac{\beta}{mM})^{\frac{1}{2}}\{(m+M)+(M-m)\}^{\frac{1}{2}}=(\frac{2\beta}{m})^{\frac{1}{2}}$$

因为 M>m，所以：$(\omega_+)_{\min}>(\omega_-)_{\max}$ ，可见在$(\omega_+)_{\min}>\omega>(\omega_-)_{\max}$时没有格波。

$(\omega_+)_{\min}\sim(\omega_-)_{\max}$之间的频率范围叫频率隙

—— 一维双原子晶格叫做带通滤波器。如图 XCH003_006_01 所示。

☛ $q\rightarrow 0$ ——长波极限情况

☛ 声学波

$$\omega_-^2=\beta\frac{(m+M)}{mM}\{1-[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\} \quad —— \quad \frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(aq)<<1$$

利用$x<<1$，$\sqrt{1-x}=1-\dfrac{1}{2}x$

整理后得到：$\omega_-=\sqrt{\dfrac{2\beta}{m+M}}|\sin(qa)|$

$$\omega_-\approx a\sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}q$$

—— ω_-的色散关系与一维布喇菲格子的情形形式上是相同的

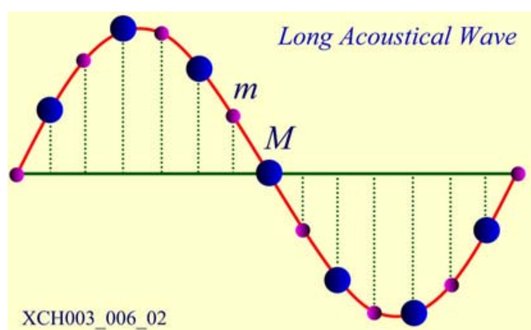
—— 由完全相同原子所组成的布喇菲格子只有声学波

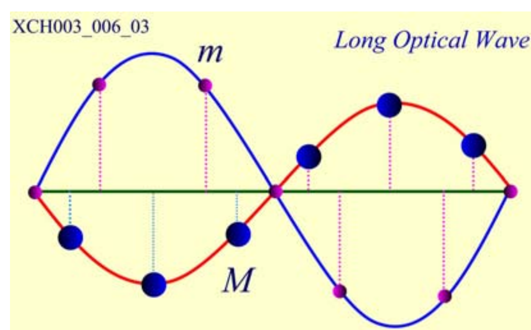
将 $q=0,\quad \omega_1=0$ 代入 $(\frac{B}{A})_- = -\frac{m\omega_-^2-2\beta}{2\beta\cos aq}$

得到：$(\frac{B}{A})_- = 1$

—— 原胞中两个原子振动振幅相同，如图 XCH003_006_02 所示。

—— 在长声学波中相邻原子振动方向相同，并且振幅相同，它代表的是原胞质心的振动。如图 XCH003_006_02 所示。





☛ 光学波

$$\omega_+^2=\beta\frac{(m+M)}{mM}\{1+[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$$

—— $\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(aq)<<1$ ______ $q\to 0$

当 $q\to 0$ (即波长λ很大)时：$\omega_+\approx\sqrt{\frac{2\beta}{\mu}},\qquad \mu=\frac{mM}{m+M}$ *Effective Mass*

将 $\omega_+\approx\sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$ 和 $\cos aq\to 1$ 代入 $(\frac{B}{A})_+ = -\frac{m\omega_+^2-2\beta}{2\beta\cos aq}$

得到：$(\frac{B}{A})_+ = -\frac{m}{M}$ —— 长光学波中同种原子振动位相一致，相邻原子振动方向相反

—— 原胞质心保持不变的振动，原胞中原子之间的相对运动。如图 XCH003_006_03 所示。

例题 在一维复式格子中，如果$m = 5\times1.67\times10^{-27}\ kg$，$\dfrac{M}{m} = 4$，$\beta = 15\ N/m$，计算

1) 光学波频率的最大值$\omega_{\max}^{O}$和最小值$\omega_{\min}^{O}$，声学波频率的最大值$\omega_{\max}^{A}$；

2) 相应声子的能量$E_{\max}^{O}$、$E_{\min}^{O}$和$E_{\max}^{A}$；

3) 在$T = 300\ K$下，三种声子数目各为多少？

4) 如果用电磁波激发光学波，要激发$\omega_{\max}^{O}$的声子所用的电磁波波长在什么波段？

解：1）声学波的最大频率：$\omega_{\max}^{A} = \sqrt{\dfrac{2\beta}{M}}$，$\omega_{\max}^{A} = 3\times10^{14}\ rad/s$

光学波的最大频率：$\omega_{\max}^{O} = \sqrt{\dfrac{2\beta}{\mu}}$，$\mu = \dfrac{mM}{m+M} = 0.2M$，$\omega_{\max}^{O} = \sqrt{5}\sqrt{\dfrac{2\beta}{M}} = 6.7\times10^{14}\ rad/s$

光学波的最小频率：$\omega_{\min}^{O} = \sqrt{\dfrac{2\beta}{m}}$，$\omega_{\min}^{O} = 2\sqrt{\dfrac{2\beta}{M}} = 6\times10^{14}\ rad/s$

2）相应声子的能量$E_{\max}^{O} = \hbar\omega_{\max}^{O}$，$E_{\max}^{O} = 0.442\ eV$；$E_{\min}^{O} = \dfrac{1}{2}\hbar\omega_{\min}^{O}$，$E_{\min}^{O} = 0.396\ eV$

$E_{\max}^{A} = \dfrac{1}{2}\hbar\omega_{\max}^{A}$，$E_{\max}^{A} = 0.198\ eV$

3）一个频率为ω的谐振子具有激发能$\varepsilon_n = (n+\dfrac{1}{2})\hbar\omega$的几率：$P_n = Ce^{-\varepsilon_n/k_BT}$

根据归一化条件$\sum_n P_n = \sum_n Ce^{-\varepsilon_n/k_BT} = 1$ —— $C = \dfrac{1}{\sum_n e^{-\varepsilon_n/k_BT}}$

$$P_n = \frac{e^{-\varepsilon_n/k_BT}}{\sum_n e^{-\varepsilon_n/k_BT}},\quad P_n = \frac{e^{-n\hbar\omega/k_BT}}{\sum_n e^{-n\hbar\omega/k_BT}}$$

利用$\sum_n x^n = (1-x)^{-1}$，得到$P_n = e^{-n\hbar\omega/k_BT}(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})$

能量为 $\varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ 谐振子的平均能量：$\bar{\varepsilon} = \sum_n \varepsilon_n P_n$

$\bar{\varepsilon} = \sum_n (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + (1-e^{-\hbar\omega/k_BT})\hbar\omega\sum_n ne^{-n\hbar\omega/k_BT}$

利用 $\sum_n nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}$，得到 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$，$\bar{\varepsilon} = (\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2})\hbar\omega$

又因为处于简正频率为 $\omega_i(q)$ 振子平均能量：$\bar{\varepsilon} = (n_i(q)+\frac{1}{2})\hbar\omega_i(q)$

—— 可见处于第 i, q 态的声子平均数：$n_i(q) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$

在 $T = 300\ K$ 下，光学波频率 ω^O_{max} 的声子数目：$n^O_{\max}(\omega^O_{\max}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega^O_{\max}/k_BT}-1}$

将 $k_BT = 0.026\ eV$ 和 $E^O_{\max} = 0.442\ eV$ 代入：$n^O_{\max}(\omega^O_{\max}) = \frac{1}{e^{\frac{0.442}{0.026}}-1}$

$n^O_{\max}(\omega^O_{\max}) = 4.14\times10^{-8}$

光学波频率 ω^O_{min} 的声子数目：$n^O_{\min}(\omega^O_{\min}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega^O_{\min}/k_BT}-1}$，$n^O_{\min}(\omega^O_{\min}) = 2.42\times10^{-7}$

声学波频率 ω^A_{max} 的声子数目：$n^A_{\max}(\omega^A_{\max}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega^A_{\max}/k_BT}-1}$，$n^A_{\max}(\omega^A_{\max}) = 4.93\times10^{-4}$

4）如果用电磁波激发光学波，要激发 $\omega^O_{\max}$ 的声子所用的电磁波波长在什么波段？

因为 $E^O_{\max} = 0.442\ eV$，对应电磁波的波长为 $\lambda = 2.8\ \mu m$

—— 要激发 $\omega^O_{\max}$ 的声子所用的电磁波波长在近红外线波段（*Near Infrared*）（*NIR*）

§3.4 三维晶格的振动

三维复式格子：晶体由 $N=N_1N_2N_3$ 个原胞构成，一个原胞中有 n 个原子。

n 个原子的质量分别是：$m_1, m_2, m_3, \cdots m_n$

第 l 个原胞的位置：$\vec{R}(l)=l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3$

原胞中各原子的位置：$\vec{R}\begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix},\ \vec{R}\begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix},\ \vec{R}\begin{pmatrix} l \\ 3 \end{pmatrix},\ \cdots\ \vec{R}\begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

原胞中各原子偏离格点的位移：$\vec{\mu}\begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix},\ \vec{\mu}\begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix},\ \vec{\mu}\begin{pmatrix} l \\ 3 \end{pmatrix},\ \cdots\ \vec{\mu}\begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

☛ 第 k 个原子的运动方程：$m_k\ddot{\mu}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=-\beta\mu_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}+\cdots$

$\alpha=1,\ 2,\ 3$ —— 原子在三个方向上的位移分量，一个原胞中共有 3n 个类似的方程。

—— 方程右边是原子位移的线性齐次函数

—— 方程解的形式：$\mu_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=\vec{A}_k e^{i[\omega t-\vec{R}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\cdot\vec{q}]}$

将方程解代回 3n 个运动方程，得到关于 A_{1x}, A_{1y}, A_{1z}；A_{2x}, A_{2y}, A_{2z}；$\cdots$ A_{nx}, A_{ny}, A_{nz}；的 3n 个线性齐次方程：$m_k\omega^2 A_{k\alpha}=\sum_{k'\beta}C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \vec{q} \\ k,k' \end{pmatrix}A_{k'\beta}$

根据系数行列式为零条件，得到 3n 个 ω_j $(j=1, 2, 3, \cdots 3n)$

可以证明：$\vec{q}\to 0$，3 个 $\omega_j \propto q$；将三个频率值代入 $m_k\omega^2 A_{k\alpha}=\sum_{k'\beta}C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \vec{q} \\ k,k' \end{pmatrix}A_{k'\beta}$

得到 $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3, \cdots \vec{A}_n$ 趋于一致。说明在长波极限下，三个频率对应的格波描述的是不同原胞之间的相对运动 —— 称为 3 支声学波。

另有 3n－3 支长波极限的格波描述的是一个原胞中各原子间的相对运动，称为 3n－3 支光学波。

结论：晶体中一个原胞中有 n 个原子组成，有 3 支声学波和 3n－3 支光学波。

☛ 三维格子中，波矢为矢量，可以表示为：$\vec{q}=x_1\vec{b}_1+x_2\vec{b}_2+x_3\vec{b}_3$

—— $\vec{b}_1$，$\vec{b}_2$，$\vec{b}_3$是波矢空间的 3 个基矢

—— x_1,x_2,x_3为 3 个系数

采用波恩－卡曼边界条件：

$$\mu_x\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=A_{kx}e^{i[\omega t-R_x\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right)\cdot x_1b_1]}=A_{kx}e^{i[\omega t-(N_1a_1+R_x\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right))\cdot x_1b_1]}$$

$$\mu_y\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=A_{ky}e^{i[\omega t-R_y\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right)\cdot x_2b_2]}=A_{ky}e^{i[\omega t-(N_2a_2+R_y\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right))\cdot x_2b_2]}$$

$$\mu_z\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=A_{kz}e^{i[\omega t-R_z\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right)\cdot x_3b_3]}=A_{kz}e^{i[\omega t-(N_3a_3+R_z\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right))\cdot x_3b_3]}$$

$$\begin{aligned}N_1a_1x_1b_1&=2\pi\\N_2a_2x_2b_2&=2\pi\\N_3a_3x_3b_3&=2\pi\end{aligned}\ ,\quad \begin{aligned}x_1&=\frac{2\pi}{N_1a_1b_1}\Rightarrow x_1=\frac{h_1}{N_1}\\x_2&=\frac{2\pi}{N_2a_2b_2}\Rightarrow x_2=\frac{h_2}{N_2}\\x_3&=\frac{2\pi}{N_3a_3b_3}\Rightarrow x_3=\frac{h_3}{N_3}\end{aligned}$$

得到：$\vec{q}=\frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1+\frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2+\frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3$ —— h_1,h_2,h_3为 3 个整数

波矢$\vec{q}$空间一个点（一个状态）占据的空间体积：$V^*=\frac{\vec{b}_1}{N_1}\cdot(\frac{\vec{b}_2}{N_2}\times\frac{\vec{b}_3}{N_3})=\frac{\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)}{N}$

$V^*=\frac{v_0{}^*}{N}$，$v_0{}^*=\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)$ —— 倒格子原胞体积

☛ 状态密度：$\frac{N}{v_0{}^*}=\frac{N}{\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)}=\frac{Nv_0}{(2\pi)^3}=\frac{V}{(2\pi)^3}$

☛ 波矢$\vec{q}$的取值

在原子振动波函数$\mu_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\vec{A}_ke^{i[\omega t-\vec{R}\left(\begin{smallmatrix}l\\k\end{smallmatrix}\right)\cdot\vec{q}]}$中，波矢的作用体现在不同原胞之间的位相联系：$e^{-i\vec{R}(l)\cdot\vec{q}}$

波矢改变一个倒格矢：$\vec{G}_n = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$

$$e^{-i\vec{R}(l)\cdot(\vec{G}_n+\vec{q})} = e^{-i\vec{R}(l)\cdot\vec{q}}$$

$$\vec{R}(l)\cdot\vec{G}_n = (l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3)\cdot(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3) = 2\pi(l_1n_1 + l_2n_2 + l_3n_3)$$

—— $\vec{q}$ 和 $\vec{q}+\vec{G}_n$ 产生的位相一样

—— $\vec{q}$ 的取值限制在一个倒格子原胞中，即第一布里渊区：$\begin{cases} -\frac{b_1}{2} < q_x \le \frac{b_1}{2} \\ -\frac{b_2}{2} < q_y \le \frac{b_2}{2} \\ -\frac{b_3}{2} < q_z \le \frac{b_3}{2} \end{cases}$

$\vec{q}$ 的总数：$\frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\left|\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)\right| = N$ —— 晶体原胞总数

$$\vec{q} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3 \quad —— \quad \begin{cases} -\frac{b_1}{2} < \frac{h_1b_1}{N_1} \le \frac{b_1}{2} \\ -\frac{b_2}{2} < \frac{h_2b_2}{N_2} \le \frac{b_2}{2} \\ -\frac{b_3}{2} < \frac{h_3b_3}{N_3} \le \frac{b_3}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\frac{N_1}{2} < h_1 \le \frac{N_1}{2} \\ -\frac{N_2}{2} < h_2 \le \frac{N_2}{2} \\ -\frac{N_3}{2} < h_3 \le \frac{N_3}{2} \end{cases}$$

—— $\vec{q}$ 有 $N = N_1N_2N_3$ 个取值

对应一个 $\vec{q}$ 有 3 支声学波和 3n − 3 支光学波，不同的格波总数：$N\cdot(3+3n-3) = 3nN$

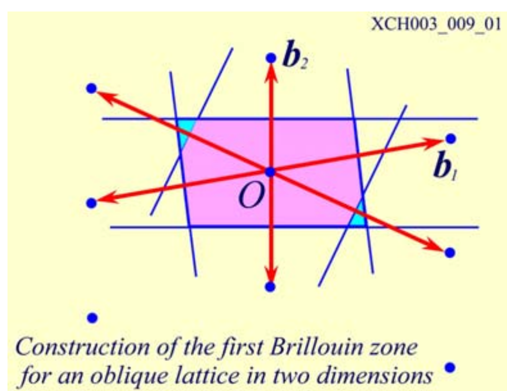
$$E = \sum_q^N\sum_{i=1}^{3n}(n_i(q)+\frac{1}{2})\hbar\omega_i(q)\text{，}\quad E = \sum_{i=1}^{3nN}[n_i(q)+\frac{1}{2}]\hbar\omega_i(q)$$

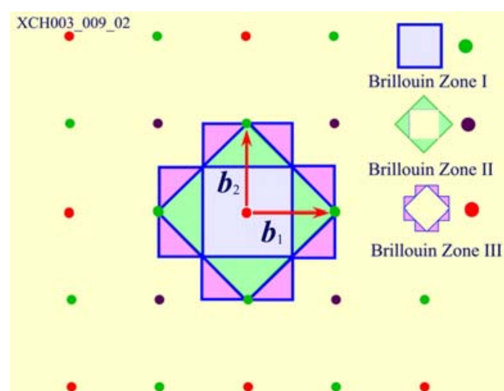
—— 共有 $3lN$ 种不同的模式，即有 $3lN$ 个不同的 $\omega_i(q)$ 值。此外晶格振动能量的增减必须是 $\hbar\omega_i(q)$ 整数倍

—— 这种晶格振动的能量子称为声子（Phonon）

☛ 布里渊区

二维布里渊区，如图 XCH003_009_01 所示。





☛ 正方格子的布里渊区

正方格子的基矢：$\vec{a}_1 = a\vec{i}$，$\vec{a}_2 = a\vec{j}$ —— 倒格子原胞基矢：$\vec{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}\vec{i}$，$\vec{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}\vec{j}$

☛ 第一布里渊区

倒格子空间离原点最近的四个倒格点：$\vec{b}_1$，$-\vec{b}$，$\vec{b}_2$，$-\vec{b}_2$

垂直平分线方程：$k_x = \pm\dfrac{\pi}{a}$　$k_y = \pm\dfrac{\pi}{a}$ —— 由此围成的区域为第一布里渊区，或简约布里渊区。

第一布里渊区大小：$(\dfrac{2\pi}{a})^2$ —— 如图 XCH003_009_02 所示。

☛ 第二布里渊区：由 4 个倒格点

$\vec{b}_1 + \vec{b}_2$，$-(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$，$\vec{b}_1 - \vec{b}_2$，$-(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$ 的垂直平分线和第一布里渊区边界所围成。

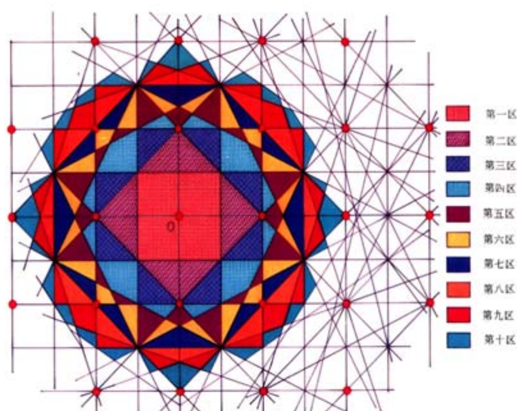
第二布里渊区大小：$(\dfrac{2\pi}{a})^2$

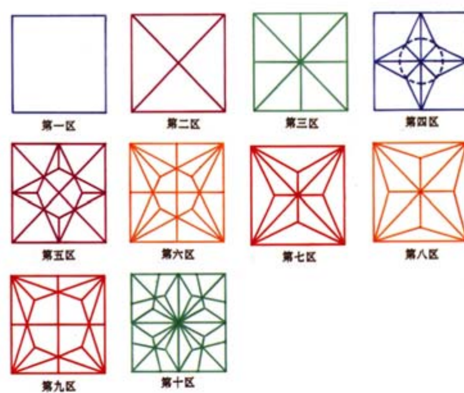
☛ 第三布里渊区：由 4 个倒格点 $2\vec{b}_1$，$2\vec{b}_2$，$-2\vec{b}_1$，$-2\vec{b}_2$ 的垂直平分线和第二布里渊区边界围成。

第三布里渊区大小：$(\dfrac{2\pi}{a})^2$，如图 XCH003_009_02 所示。

☛ 其它布里渊区的形成可以用类似的方法得到，每个布里渊区的大小：$(\frac{2\pi}{a})^2$

此外每个布里渊区经过适当的平移之后和第一布里渊区重合。





§ 3.5 离子晶体的长光学波

晶格中的声学波中相邻原子都沿同一方向振动。光学波中，原胞中不同的原子相对地作振动。

—— 当波长比原胞线度大得多时，两支格波各自的特点更加显著。

—— 长声学波反映了原胞质心的振动

—— 长光学波中，原胞的质心保持不动

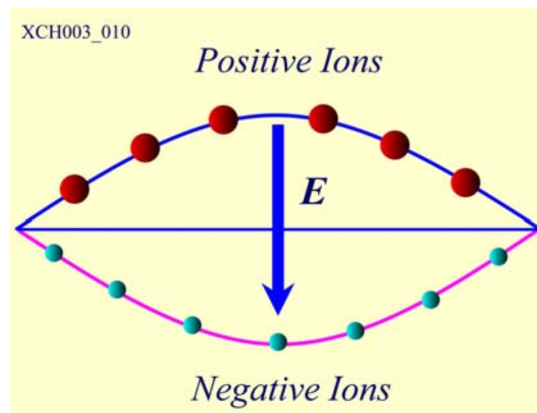
如果晶体由正负两种离子组成，长光学波使晶格中出现宏观的极化。

1. 长光学波的宏观方程

由两种不同离子（正、负离子）所组成的复式格子（立方晶体），对于光学波，相邻的不同离子振动方向相反。

—— 当波长比原胞的线度大得多，相邻的同一种离子的位移将趋于相同

在半波长的范围内，正离子所组成的一些布喇菲原胞同向地位移，而负离子所组成的另一些布喇菲原胞反向地位移，使晶体中出现宏观的极化。如图 XCH003_010 所示。



—— 长光学波又称为极化波

原胞中两个正负离子的质量： $M_+ \ and \ M_-$

两个正负离子的位移： $\vec{\mu}_+ \ and \ \vec{\mu}_-$

描述长光学波运动的宏观量： $\vec{W} = (\frac{\overline{M}}{\Omega})^{\frac{1}{2}}(\vec{\mu}_+ - \vec{\mu}_-)$

—— Ω：原胞体积； —— $\overline{M} = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$ ：约化质量

黄昆方程： $\ddot{\vec{W}} = b_{11}\vec{W} + b_{12}\vec{E}$, $\vec{P} = b_{21}\vec{W} + b_{22}\vec{E}$ — $b_{21} = b_{12}$， $\vec{P} \ and \ \vec{E}$ ：宏观极化强度和宏观电场强度

—— 方程 $\ddot{\vec{W}} = b_{11}\vec{W} + b_{12}\vec{E}$ 描述离子相对运动的动力学方程

—— 方程 $\vec{P} = b_{21}\vec{W} + b_{22}\vec{E}$ 正负离子相对运动位移产生的极化和宏观电场存在产生的附加极化。

1） 静电场下晶体的介电极化

在恒定电场下：$\ddot{\vec{W}}=0$，$\vec{W}=-\frac{b_{12}}{b_{11}}\vec{E}$

$\vec{P}=b_{21}\vec{W}+b_{22}\vec{E}$，$\vec{P}=(b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}})\vec{E}$

因为：$\varepsilon_0\vec{E}+\vec{P}=\varepsilon(0)\varepsilon_0\vec{E}$，$\vec{P}=[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0\vec{E}$

比较 $\vec{P}=[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0\vec{E}$ 和 $\vec{P}=(b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}})\vec{E}$

得到：$[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0=b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}$

2） 高频电场下晶体的介电极化

电场的频率远远高于晶格振动的频率，有 $\vec{W}=0$，$\vec{P}=b_{22}\vec{E}$

比较 $\vec{P}=[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0\vec{E}$ 和 $\vec{P}=b_{22}\vec{E}$ 得到：$[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0=b_{22}$

由 $[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0=b_{22}$ 和 $[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0=b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}$ 得到：$[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]\varepsilon_0=-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}$

在长光学波下有：$-b_{11}=\omega_0^2$ —— 横长光学波的频率

$$b_{11}=-\omega_0^2$$
$$b_{12}=b_{21}=\sqrt{[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]\varepsilon_0}\,\omega_0$$
$$b_{22}=[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0$$

一般情况下，晶体中的长光学波是极化波，长光学波声子称为极化声子（LO），只有长光学纵波才伴随有宏观的极化电场，极化声子主要是指纵光学声子。

长光学横波并不伴随着宏观的、无旋的极化电场。长光学横波可能伴随着有旋的宏观电场，会引起有旋的磁场，有旋的电场感生出有旋的磁场。

—— 长光学横波声子称为电磁声子（TO），长光学横波具有电磁性，可以和光场发生耦合。

§3.6 确定晶格振动谱的实验方法

晶格振动的频率和波矢的关系 —— 晶格振动的色散关系，称为晶格振动的振动谱。

利用中子非弹性散射、X 射线散射和光子与晶格的非弹性散射实验来测定晶格振动的振动谱。

1. 中子非弹性散射

入射晶体时中子的质量 m_n、动量 $\vec{p}$、能量 $E=\dfrac{p^2}{2M_n}$

出射晶体后中子的动量 $\vec{p}'$、能量 $E=\dfrac{p'^2}{2M_n}$

根据能量守恒定律：$\dfrac{p'^2}{2M_n}-\dfrac{p^2}{2M_n}=\pm\hbar\omega(q)$ $\begin{cases}+:\hbar\omega(q) & Absorb\ a\ Phonon\\ -:\hbar\omega(q) & Emit\ a\ Phonon\end{cases}$

动量守恒：$\vec{p}-\vec{p}'=\pm\hbar\vec{q}\pm\hbar\vec{G}_n$

—— 倒格子矢量：$\vec{G}_n=n_1\vec{b}_1+n_2\vec{b}_2+n_3\vec{b}_3$

—— 声子的准动量：$\hbar\vec{q}$

—— 中子的能量（0.02~0.04eV）与声子的能量（~10^{-2}eV）具有相同的数量级。实验只要测得各个方位上入射中子和散射中子的能量差_____确定声子的频率，并根据入射中子和散射中子方向的几何关系______确定声子的波矢，就可以确定声子的振动谱 $\omega(\vec{q})\sim\vec{q}$。

—— 从反应堆出来的慢中子的能量与声子的能量接近，因此可以比较容易地测定中子散射前后的能量变化，从而直接准确地给出声子能量的信息。

2. 光子与晶格的非弹性散射

频率和波矢为 ω, $\vec{k}$ 的入射光子，受到声子散射后，变成频率和波矢为 ω', $\vec{k}'$ 的散射光子，与此同时在晶格中产生，或吸收一个频率和波矢为 $\omega(\vec{q})$, $\vec{q}$ 的声子。光子与声子的作用过程满足：

能量守恒：$\hbar\omega'-\hbar\omega=\pm\hbar\omega(\vec{q})$，$\begin{cases}+:\hbar\omega(q) & Absorb\ a\ Phonon\\ -:\hbar\omega(q) & Emit\ a\ Phonon\end{cases}$

动量守恒：$\hbar\vec{k}'-\hbar\vec{k}=\pm\hbar\vec{q}\pm\hbar\vec{G}_n$

—— 固定入射光的频率和入射方向，测量不同方向的散射光的频率，可以得到声子的频率和波矢的关系，即声子的振动谱 $\omega(\vec{q}) \sim \vec{q}$ 。

1) 光子与长声学波声子相互作用 —— 光子的布里渊散射

—— 长声学波声子：$\omega(q) = v_p q$

—— 对于光波：$\omega = \frac{c}{n} k = v_n k$

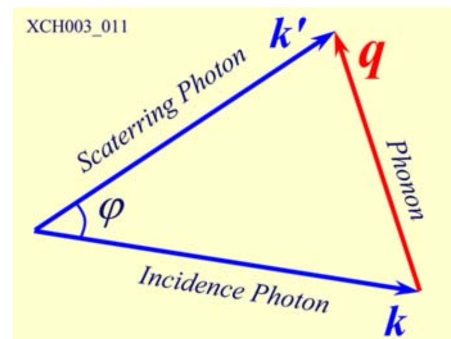
因为 $v_p << c$，如果光子波矢与声子波矢大小近似相等：$k \approx q$ （可见光光子的波矢 ~10^5 cm^{-1}）

则有：$\omega >> \omega(q)$

所以：$\hbar\omega \approx \hbar\omega' \longrightarrow \omega \approx \omega' \longrightarrow k \approx k'$

—— 如果波矢 $k \approx q$ 的光子被长声学波声子散射时，入射光与散射光的波矢大小近似相等。

长声学波声子的波矢 q 可近似地写成为：$q = 2k\sin\frac{\varphi}{2}$，如图 XCH003_011 所示。

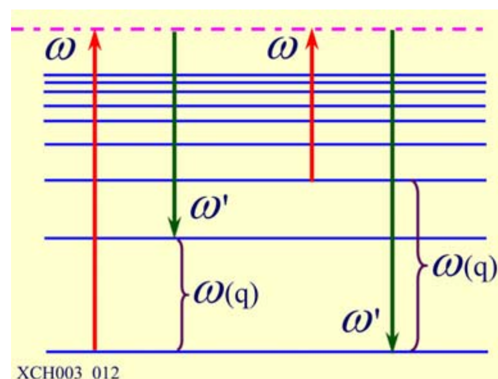


在不同角度方向测得的不同的散射光子的频率 ω'，代入 $\omega(q) = \omega - \omega'$ 得到声子的频率。

同时根据 $q = 2k\sin\frac{\varphi}{2}$ 计算声子的波矢，这样就得到了声子的振动谱 $\omega(q) \sim q$ 。

散射光和入射光之间的频率位移：$|\omega - \omega'| = 10^7 \sim 3\times10^{10}\ \ Hz$ —— 布里渊散射

2) 光子与光学波声子的相互作用 —— 光子的拉曼散射



光子与光学波声子发生作用满足：

能量守恒：$\hbar\omega' - \hbar\omega = \pm\hbar\omega(\vec{q})$

动量守恒：$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm\hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{G}_n$

由于光速 c 的数值很大，对一般可见光或红外光的频率，波矢 k 很小，因此，光子与光学波声子发

生相互作用，要求声子的波矢 q 也必须是很小。

—— 光子的拉曼散射只限于光子与长光学波的声子的相互作用。量子能级跃迁如图 XCH003_012 所示。

散射光和入射光之间的频率位移：$|\omega-\omega'|=3\times10^{10}\sim3\times10^{13}\ Hz$ —— Raman 散射

3. X 光非弹性散射

X光光子具有更高的频率（波矢可以很大），可以用来研究声子的振动谱。由于X射线能量（~10 ^{4}eV）远远大于声子的能量（~10 $^{-2}$eV），所以在实验技术上很难精确地直接测量X光在散射前后的能量差，因此确定声子的能量是很困难的。

§3.7 局域振动

§ 3.8 晶体热容的量子理论

固体的定容热容：$C_V = (\frac{\partial \overline{E}}{\partial T})_V$ —— $\overline{E}$ 固体的平均内能。

—— 固体内能包括晶格振动的能量和电子热运动的能量。

实验结果表明在低温下，金属的热容：$C_V = \gamma T + AT^3$

γT —— 电子对热容的贡献

AT^3 —— 晶格振动对热容的贡献。在温度不是太低的情况，电子对热容贡献小，可以忽略不计。

☛ 晶格振动对热容的贡献

根据经典理论一个简谐振动平均能量为 $k_B T$ 。

如果固体有 N 个原子，总的平均能量：$\overline{E} = 3Nk_B T$

摩尔原子热容：$C_V = (\frac{\partial \overline{E}}{\partial T})_V$

$C_V = 3R$ —— 杜隆—珀替定律

—— 实验表明在低温时，热容量随温度迅速趋于零。

☛ 晶格振动的量子理论

先考虑一个频率为ω_j的振动模组成的子体系对热容的贡献。

子体系由一系列量子能级 $E_j = (n_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$ 组成 —— n_j 量子数

子体系处于量子能级为 $E_j = (n_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$ 的概率：$P_{n_j} = Ce^{-E_j/k_B T}$

根据归一化条件 $\sum_{n_j} P_{n_j} = \sum_n Ce^{-E_j/k_B T} = 1$ —— $C = \frac{1}{\sum_{n_j} e^{-E_j/k_B T}}$

$$P_{n_j}=\frac{e^{-E_j/k_BT}}{\sum_{n_j}e^{-E_j/k_BT}}，\quad P_{n_j}=\frac{e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}}{\sum_{n_j}e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}}$$

利用 $\sum_n x^n=(1-x)^{-1}$，得到 $P_{n_j}=e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}(1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT})$

能量为 $E_j=(n_j+\frac{1}{2})\hbar\omega_j$ 谐振子的平均能量： $\bar{E}_j=\sum_{n_j}E_jP_{n_j}$

$$\bar{E}_j=\sum_{n_j}(n_j+\frac{1}{2})\hbar\omega_j，\quad \bar{E}_j=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+(1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT})\hbar\omega_j\sum_{n_j}n_je^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}$$

利用 $\sum_n nx^n=\frac{x}{(1-x)^2}$，得到 $\bar{E}_j=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}$

频率为ω_j的振动模的平均能量 $\bar{E}_j=(\frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}+\frac{1}{2})\hbar\omega_j$

☛ 频率为ω_j的振动模对热容的贡献

$$C_V=(\frac{d\bar{E}_j}{dT})_V$$

$$C_V=k_B\frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT})^2e^{\hbar\omega_j/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1)^2}$$ —— 与晶格振动频率和温度有关系

—— 高温极限 $k_BT>>\hbar\omega_j$

$$C_V=k_B\frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT})^2e^{\hbar\omega_j/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1)^2}=k_B\frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT})^2(1+\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\cdots)}{[\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\frac{1}{2}(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT})^2\cdots]^2}$$

$C_V\approx k_B$ —— 为常数

—— 低温极限 $k_BT<<\hbar\omega_j$

$$C_V = k_B \frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T})^2 e^{\hbar\omega_j/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1)^2} \approx k_B \frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T})^2 e^{\hbar\omega_j/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_j/k_B T})^2}, \quad C_V = k_B \frac{(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T})^2}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}}$$

当$T \to 0$，$C_V \to 0$

☛ 所有振动模对热容的贡献 —— 晶格对热容的贡献

三维晶体由 N 原胞，每个原胞有一个原子。

晶体中有 3N 个振动模式，总的能量：$\bar{E}(T) = \sum_{j=1}^{3N} \bar{E}_j(T)$，$\bar{E}_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1}$

晶体的热容量：$C_V = \sum_{j=1}^{3N} C_V^j$，$C_V = \sum_{j=1}^{3N} \frac{d\bar{E}_j(T)}{dT}$

1. 爱因斯坦模型：对于有N个原子构成的晶体，晶体中所有的原子都以相同的频率ω_0振动。

$$\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N} \bar{E}_j(\omega_j) = \sum_{j=1}^{3N} (\frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1})$$

$$\bar{E} = \frac{3N}{2}\hbar\omega_0 + \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T}-1}$$

$$C_V = (\frac{\partial \bar{E}}{\partial T})_V = 3Nk_B(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T})^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T}-1)^2}, \quad C_V = (\frac{\partial \bar{E}}{\partial T})_V = 3Nk_B f_B(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T})$$

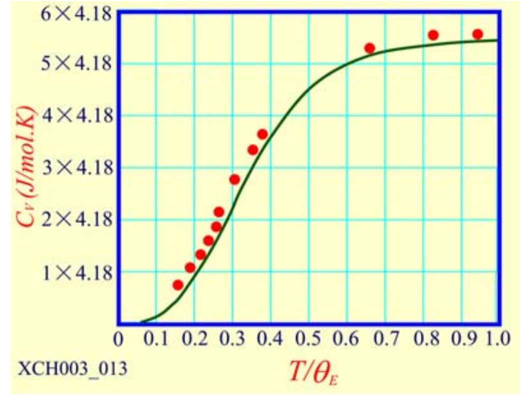
爱因斯坦热容函数：$f_B(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}) = (\frac{\hbar\omega_0}{k_B T})^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T}-1)^2}$

☛ 爱因斯坦温度：$\hbar\omega_0 = k_B\theta_E$，$C_V = 3Nk_B(\frac{\theta_E}{T})^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2}$

—— 选取合适的θ_E值，使得在较大温度变化的范围内，理论计算的结果和实验结果相当好地符合。

对于大多数固体：$\theta_E = 100\ K \sim 300\ K$

对金刚石：$\theta_E = 1320\ K$，理论计算和实验结果比较如图 XCH003_013 所示。



温度较高时：$\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2}=\frac{1}{(e^{\theta_E/2T}-e^{-\theta_E/2T})^2}$

$$\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2}\approx\frac{1}{(\frac{\theta_E}{2T}+\frac{\theta_E}{2T})^2}=(\frac{T}{\theta_E})^2$$

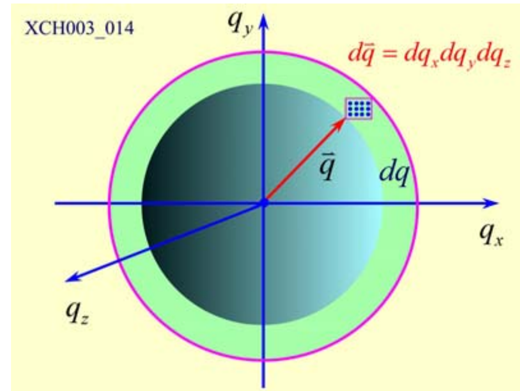
$C_V\cong 3Nk_B$ —— 与杜隆－珀替定律一致。

温度非常低时：$\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}>>1$，$C_V=3Nk_B(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT})^2e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}}$

—— 热容按温度的指数形式降低，与实验结果$C_V=AT^3$不符。

—— 爱因斯坦模型缺陷：忽略了各格波的频率差别。

2. 德拜模型：1912 年德拜提出以连续介质的弹性波来代表格波，将布喇菲晶格看作是各向同性的连续介质。有 1 个纵波和 2 个独立的横波，其色散关系



$\omega=C_lq$ *For Lognitudinal Wave*

$\omega=C_tq$ *For Transverse Wave*

对于三维晶格，状态密度：$\frac{V}{(2\pi)^3}$ ——V 晶体的体积。

由于边界条件波矢q不是连续取值的，允许的q的值在q空间形成了均匀分布的点子。

虽然q不能连续取值，但V是一个宏观体积，可以将q看作是近连续变化的

—— 如图 XCH003_013 所示。

在体积元$d\vec{q}=dq_xdq_ydq_z$，状态数目：$\frac{V}{(2\pi)^3}d\vec{q}$。

波矢的数值在$q\rightarrow q+dq$之间的振动方式的数目：$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2dq$

对于各向同性的介质：$\omega=qv_p$ —— q 是近连续变化，频率也近似于连续取值。

频率的数值在$\omega \to \omega + d\omega$之间振动模的数目：$\Delta n = g(\omega)\Delta\omega$

$g(\omega)$ —— 振动频率分布函数，或者振动模的态密度函数

一个振动模对热容的贡献：$C_V = k_B \dfrac{(\dfrac{\hbar\omega_j}{k_B T})^2 e^{\hbar\omega_j / k_B T}}{(e^{\hbar\omega_j / k_B T} - 1)^2}$

晶体的热容：$C_V = \int_0^{\omega_m} k_B \dfrac{(\dfrac{\hbar\omega}{k_B T})^2 e^{\hbar\omega / k_B T}}{(e^{\hbar\omega / k_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega$

频率在$\omega \to \omega + d\omega$之间，纵波的数目：$\dfrac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq$

根据德拜的假设，对于纵波$q = \dfrac{\omega}{C_l}$ ，$dq = \dfrac{d\omega}{C_l}$

纵波的数目：$\dfrac{V}{2\pi^2 C_l^3} \omega^2 d\omega$

同样频率在$\omega \to \omega + d\omega$之间，横波的数目：$2 \times \dfrac{V}{2\pi^2 C_t^3} \omega^2 d\omega$ —— 两支横波

频率在$\omega \to \omega + d\omega$之间，总的格波的数目：$(\dfrac{1}{C_l^3} + \dfrac{2}{C_t^3}) \dfrac{V}{2\pi^2} \omega^2 d\omega$

振动频率分布函数：$g(\omega) = \dfrac{3V}{2\pi^2 \overline{C}^3} \omega^2$ —— $\dfrac{3}{\overline{C}^3} = \dfrac{1}{C_l^3} + \dfrac{2}{C_t^3}$

格波总的数目：$3N = \int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega$，$\omega_m = \overline{C}[6\pi^2 (\dfrac{N}{V})]^{1/3}$

得到：$C_V = \dfrac{3}{2\pi^2} \cdot \dfrac{V}{\overline{C}^3} \int_0^{\omega_m} k_B (\dfrac{\hbar\omega}{k_B T})^2 \dfrac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{(e^{\hbar\omega / k_B T} - 1)^2} \omega^2 d\omega$

将$\omega_m = \overline{C}[6\pi^2 (\dfrac{N}{V})]^{1/3}$代入$C_V = \dfrac{3}{2\pi^2} \cdot \dfrac{V}{\overline{C}^3} \int_0^{\omega_m} k_B (\dfrac{\hbar\omega}{k_B T})^2 \dfrac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{(e^{\hbar\omega / k_B T} - 1)^2} \omega^2 d\omega$

做变量替换$\xi=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$

晶体的热容$C_V=9R\cdot(\frac{k_BT}{\hbar\omega_m})^3\frac{V}{C^3}\int_0^{\hbar\omega_m/k_BT}\frac{\xi^4e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi$

☛ 德拜温度：$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_m}{k_B}$

$$C_V(T/\Theta_D)=9R(\frac{T}{\Theta_D})^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi$$

$C_V(T/\Theta_D)=3Rf_D(\frac{\Theta_D}{T})$ —— 其中德拜热容函数：$f_D(\frac{\Theta_D}{T})=3(\frac{T}{\Theta_D})^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi$

高温极限下：$T>>\Theta_D$，$\xi=\frac{\hbar\omega}{k_BT}<<1$，$e^\xi\approx1+\xi$

$f_D(\frac{\Theta_D}{T})=3(\frac{T}{\Theta_D})^3\int_0^{\Theta_D/T}(\xi+1)\xi^2d\xi$，在一级近似下：$f_D(\frac{\Theta_D}{T})\approx1$

$C_V=3Nk_B$ —— 与杜隆－珀替定律一致。

低温极限下：$T<<\Theta_D$

$$C_V(T/\Theta_D)\Rightarrow9R(\frac{T}{\Theta_D})^3\int_0^{\infty}\frac{\xi^4e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi$$

$C_V(T/\Theta_D)=\frac{12\pi^4}{15}R(\frac{T}{\Theta_D})^3$ —— 与温度的 3 次方成正比。

$C_V(T/\Theta_D)=\frac{12\pi^4Nk_B}{15}(\frac{T}{\Theta_D})^3$ —— 德拜定律。

—— 温度愈低，德拜近似愈好，说明在温度很低时，只有长波格波的激发是主要的。

§ 3.9 晶格振动模式密度

—— 在晶体中同时可以存在不同频率的简谐振动，不同频率的振动模式其能量是不同的。

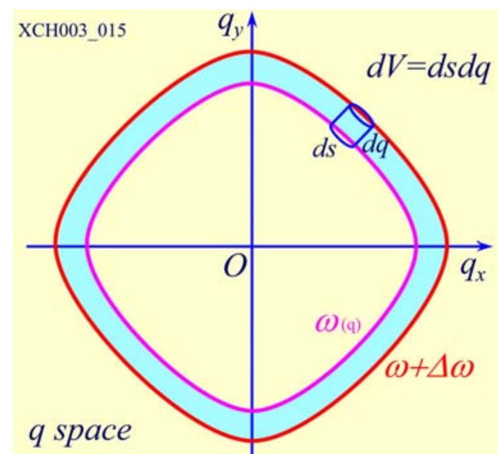
对于给定的晶体，总的振动模式数目是一定的，按振动频率有一个分布 —— 用晶格振动模式密度来描述。

如果知道了晶格振动模式密度，就可以对所有振动模进行求和，进而研究晶格热容，以及某些晶体的电学、光学性质。

☛ 晶格振动模式密度 —— 单位频率间隔，振动模式的数目：$g(\omega)=\lim\limits_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega}$

在 q 空间，晶格振动模是均匀分布的，密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$

根据 $\omega(q)=Constant$ 做出一个等频率面，两个等频率面 ω 和 $\omega+\Delta\omega$ 之间的振动模式数目：



$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\int dsdq$ —— 如图 XCH003_015 所示

频率为 q 的连续函数：$\Delta\omega=\left|\nabla_q\omega(q)\right|dq$

将 $dq=\frac{\Delta\omega}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}$ 代入 $\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\int dsdq$

$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{\Delta\omega}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}ds$，$\Delta n=[\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}]\Delta\omega$

☛ 振动模式密度函数：$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}$

简单几种情况下振动模式密度的表示

☛ 一维无限长单原子链（长度 $L=Na$ ）

一维原子链的色散关系：$\omega=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin(\frac{aq}{2})\right|$，$\omega=\omega_m\left|\sin(\frac{aq}{2})\right|$—— 其中 $\omega_m=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}$ 是最大频率

振动模式密度 $g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{|\nabla_q\omega(q)|}$ 简化为：$g(\omega)=\frac{L}{2\pi}\frac{1}{|\nabla_q\omega(q)|}$

考虑到一个频率可以有 $\pm q$ 值，$g(\omega)=2\times\frac{L}{2\pi}\frac{1}{|\nabla_q\omega(q)|}$

$\nabla_q\omega(q)=\frac{a\omega_m}{2}\left|\cos(\frac{aq}{2})\right|$，$\nabla_q\omega(q)=\frac{a\omega_m}{2}\sqrt{1-\sin^2(\frac{aq}{2})}$，$\nabla_q\omega(q)=\frac{a}{2}\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}$

$$g(\omega)=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}$$

也可以由 q 空间的状态密度来计算

状态密度：$\frac{L}{2\pi}$，$dn=2\times\frac{L}{2\pi}dq$，$dn=2\times\frac{L}{2\pi}\frac{dq}{d\omega}d\omega$，利用 $\omega=\omega_m\left|\sin(\frac{aq}{2})\right|$

$g(\omega)=\frac{L}{\pi}\frac{dq}{d\omega}$，$g(\omega)=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}$ —— 结果是一致的

☛ 德拜近似下的振动模式密度

振动频率与波矢 q 成正比：$\omega=cq$，$\nabla_q\omega(q)=c$

振动模式密度 $g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{|\nabla_q\omega(q)|}$，$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{1}{c}4\pi(\frac{\omega}{c})^2$，$g(\omega)=\frac{V}{2\pi^2c^3}\omega^2$

☛ 色散关系：$\omega=cq^2$

三维晶体中（体积 V）情况，q 空间的等频率面是一个球面，球面面积：$s=4\pi q^2$

—— $\nabla_q\omega(q)=2cq$

振动模式密度 $g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{|\nabla_q\omega(q)|}$，$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{2cq}$ —— $\int ds=4\pi q^2$

$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{2cq}$，$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^2}\frac{q}{c}$，将$q=\sqrt{\frac{\omega}{c}}$代入得到

—— $g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^2 c^{3/2}}\sqrt{\omega}$

二维晶体（晶体面积 S）情况，q 空间等频率的点构成一个圆：$ds\to dl$，$4\pi q^2\to 2\pi q$

振动模式密度$g(\omega)=\frac{S}{(2\pi)^2}\int\frac{dl}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}$，$g(\omega)=\frac{S}{(2\pi)^2}\frac{2\pi q}{2cq}$

—— $g(\omega)=\frac{S}{4\pi c}$

一维晶体（晶体长度 L）情况：q 空间，$g(\omega)=2\times\frac{L}{2\pi}\frac{1}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}$，$g(\omega)=\frac{L}{\pi}\frac{1}{2cq}$

—— $g(\omega)=\frac{L}{2\pi\sqrt{c\omega}}$

可见色散关系为$\omega=cq^2$时

三维情况振动模式密度：$g(\omega)\sim\omega^{1/2}$

二维情况振动模式密度：$g(\omega)\sim\omega^{0}$

一维情况振动模式密度：$g(\omega)\sim\omega^{-1/2}$

在$\nabla_q\omega(q)=0$的一些点—— 范霍夫奇点，是晶体中一些高对称点（布里渊区边界）。

例如：一维原子链的色散关系：$\omega=\omega_m\left|\sin(\frac{aq}{2})\right|$

$\nabla_q\omega(q)=\frac{a\omega_m}{2}\left|\cos(\frac{aq}{2})\right|$，在$q=\pm\frac{\pi}{a}$，$\nabla_q\omega(q)\to 0$

—— 这些临界点与晶体的对称性密切相联。

§ 3.10 晶格的状态方程和热膨胀

晶体的自由能函数：$F(T,V)$，根据 $p=-(\frac{\partial F}{\partial V})_T$ 可以得到晶格的状态方程。

☛ $F=-k_B T\ln Z$， $Z=\sum e^{-E_i/k_BT}$ —— 配分函数，对所有晶格的能级相加。

能级包含原子处于格点平衡位置时的平衡晶格能量 $U(V)$ 和各格波的振动能 $\sum_j (n_j+\frac{1}{2})\hbar\omega_j$

$$Z=\sum e^{-E_i/k_BT}=\prod_j\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-[U+(n_j+\frac{1}{2})\hbar\omega_j]/k_BT}$$

$$Z=e^{-U/k_BT}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_BT)}[\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}]$$

$$Z=e^{-U/k_BT}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_BT)}[\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT}}]$$

代入 $F=-k_B T\ln Z$ 得到

$$F=U+k_BT\sum_j[\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\ln(1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT})]$$

当晶体体积 V 改变时，格波的频率也要变化。

因此 $p=-(\frac{\partial F}{\partial V})_T$， $p=-\frac{dU}{dV}-\sum_j(\frac{1}{2}\hbar+\frac{\hbar}{e^{-\hbar\omega_j/k_BT}-1})\frac{d\omega_j}{dV}$

☛ 格临爱森近似计算

$$p=-\frac{dU}{dV}-\sum_j(\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{-\hbar\omega_j/k_BT}-1})\frac{1}{V}\frac{d\ln\omega_j}{d\ln V}$$

假定$\gamma = -\dfrac{d\ln\omega_j}{d\ln V}$对所有的振动相同 —— 格临爱森常数

晶格的平均振动能：$\overline{E} = \sum_j (\frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{-\hbar\omega_j/k_BT} - 1})$

$p = -\dfrac{dU}{dV} + \gamma\dfrac{\overline{E}}{V}$ —— 晶体的状态方程

☛ 晶体的热膨胀

晶体在$p = 0$下，体积随温度的变化：$\dfrac{dU}{dV} = \gamma\dfrac{\overline{E}}{V}$

原子在平衡位置作微小振动，热膨胀$\dfrac{\Delta V}{V_0}$较小，可以按泰勒级数展开

$\dfrac{dU}{dV} = (\dfrac{dU}{dV})_{V_0} + (\dfrac{d^2U}{dV^2})_{V_0}\Delta V + \cdots$保留至第二项，第一项为零，$(\dfrac{dU}{dV})_{V_0} = 0$。

$(\dfrac{d^2U}{dV^2})_{V_0}\Delta V = \gamma\dfrac{\overline{E}}{V}$，$\dfrac{\Delta V}{V_0} = \dfrac{\gamma}{V_0(\dfrac{d^2U}{dV^2})_{V_0}}(\dfrac{\overline{E}}{V})$

$K_0 = V_0(\dfrac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$ —— 静止晶格的体变模量

热膨胀系数$\alpha = \dfrac{dV}{dT}\dfrac{1}{V_0} = \dfrac{\gamma}{K_0}\dfrac{C_V}{V}$ —— 格临爱森定律

§ 3.11 晶格的热传导

如果在晶体中存在温度梯度：$\dfrac{dT}{dx}$

☛ 能流密度：$j_\theta = -\kappa \dfrac{dT}{dx}$ —单位时间内通过单位面积的热能，其中κ为晶体的热导系数。

不考虑电子对热传导的贡献，晶体中的热传导主要依靠声子来完成。

当样品中存在温度梯度时，“声子气体”的密度分布是不均匀的。温度较高的区域将有产生较多的振动模式和具有较大的振动幅度，即有较多的声子被激发，“声子”密度高。这些声子通过和晶体中其它声子发生碰撞，使得温度较低的区域具有同样的“声子”密度。因而“声子”在无规则运动的基础上产生定向运动 — 声子的扩散运动，相应的热量从晶体较高温度区域传到温度较低区域。

第四章 能带理论

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础. 在二十世纪二十年代末和三十年代初期，在量子力学运动规律确立以后，它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的. 最初的成就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点。

—— 说明了固体为什么会有导体、非导体的区别

—— 晶体中电子的平均自由程为什么会远大于原子的间距……等

—— 能带论为分析半导体提供了理论基础，有力地推动了半导体技术的发展

—— 大型高速计算机的发展，使能带理论的研究从定性的普遍性规律发展到对具体材料复杂能带结构的计算

能带理论是一个近似的理论. 在固体中存在大量的电子。它们的运动是相互关联着的，每个电子的运动都要受其它电子运动的牵连，这种多电子系统严格的解显然是不可能的. 能带理论是单电子近似的理论，就是把每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动. 在大多数情况下，人们最关心的是价电子，在原子结合成固体的过程中价电子的运动状态发生了很大的变化，而内层电子的变化是比较小的，可以把原子核和内层电子近似看成是一个离子实. 这样价电子的等效势场，包括离子实的势场，其它价电子的平均势场以及考虑电子波函数反对称性而带来的交换作用. 单电子近似最早用于研究多电子原子，又称为哈特里（Hartree）－福克（Φ_{OK}）自洽场方法。

能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动，称为共有化电子. 在讨论共有化电子的运动状态时假定原子实处在其平衡位置，而把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰，对于理想晶体，原子规则排列成晶格，晶格具有周期性，因而等效势场 V(r)也应具有周期性. 晶体中的电子就是在一个具有晶格周期性的等效势场中运动，

波动方程；$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\psi=E\psi$ —— 周期性势场：$V(\vec{r})=V(\vec{r}+\vec{R}_n)$

一维晶体中单个电子在周期性势场中的运动问题处理

☛ 第一步简化：绝热近似，考虑到原子核（或离子实）的质量比电子大，离子运动速度慢，在讨论电子问题时，可以认为离子是固定在瞬时的位置上。

☛ 第二步简化：利用哈特里—福克自治场方法，多电子问题简化为单电子问题，每个电子是在固定的离子势场以及其它电子的平均场中运动。

☛ 第三步简化：认为所有离子势场和其它电子的平均场是周期性势场。

三维晶体中单个电子在周期性势场中的运动问题处理

☛ 能量本征值的计算：选取某个具有布洛赫函数形式的完全集合，将晶体电子态的波函数用此函数集合展开，然后将电子的波函数代入薛定谔方程，确定展开式的系数所满足的久期方程，求解久期方程得到能量本征值。

☛ 电子波函数的计算：根据每个本征值确定电子波函数展开式中的系数，得到具体的波函数。

在不同的能带计算模型和方法中，所采取的理论框架是相同的，只是选取了不同的函数集合。

能带理论的局限性：能带理论取得相当成功，但也有它的局限性。

☛ 一些过渡金属化合物晶体：在一些过渡金属化合物晶体，价电子的迁移率甚小，相应的自由程约与晶格间距相当，这种情况就不能把价电子看作是晶体中所有原子共有的，周期场的描述失去意义，在这种情况下能带理论不适用了。

☛ 非晶态固体：非晶态固体只有短程有序，液态金属的情况也是只有短程有序，这两种物质的电子能谱显然不是长程序的周期场的结果。

☛ 电子与电子之间的作用：从多体问题的角度来看，电子之间的相互作用不能简单地用平均场代替，存在着某种形式的集体运动；同时，计及了相互作用的金属中的价电子系统，就不再能准确地用电子气来描述了，而必须把它看成量子液体。

☛ 电子与晶格之间的作用：从电子和晶格相互作用的强弱程度来看，在离子晶体中电子的运动会引起周围晶格畸变，电子带着这种畸变一起前进的。这些情况都不能简单看成周期场中单电子的运动。

§ 4.1 布洛赫定理

布洛赫定理：当势场具有晶格周期性时，电子的波函数满足薛定谔方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

方程的解具有以下性质：$\psi(\vec{r}+\vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi(\vec{r})$ —— 布洛赫定理，其中 $\vec{k}$ 为一矢量。

上式表明当平移晶格矢量 $\vec{R}_n$ 时，波函数只增加了位相因子 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$

根据布洛赫定理可以将电子的波函数写成：$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$ —布洛赫函数

—— $u_k(\vec{r}+\vec{R}) = u_k(\vec{r})$ 具有与晶格相同的周期。

☛ 布洛赫定理的证明

布洛赫定理的证明出发点：先说明平移算符的性质，证明平移算符与哈密顿算符对易，两者具有相同的本征函数。然后利用周期性边界条件确定平移算符的本征值，最后给出电子波函数的形式。

势场的周期性反映了晶格的平移对称性，即晶格平移任意矢量 $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ 时，势场是不变的，其中 $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$，$\vec{a}_3$ 三个方向上的基矢。

在晶体中可以引入描述这些平移对称操作的算符：T_1，T_2，T_3。

对于平移任意晶格矢量：$\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$

对应的平移算符：$T(\vec{R}_m) = T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)$

☛ 平移算符 T_α 性质

作用于任意函数 $f(\vec{r})$ 有：$T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)$ —— $\alpha = 1, 2, 3$，$\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$，$\vec{a}_3$ 三个方向上的基矢

☛ 将平移算符 T_α 作用于周期性势场：$T_\alpha V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{a}_\alpha) = V(\vec{r})$

☛ 各平移算符之间对易

对于任意函数 $f(\vec{r})$：$T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) = T_\alpha f(\vec{r}+\vec{a}_\beta)$，$T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha+\vec{a}_\beta)$

$T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) = T_\beta T_\alpha f(\vec{r})$，所以：$T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha$ —— 各平移算符对易。

☛ 平移算符和哈密顿量对易

对于任意函数 $f(\vec{r})$：$T_\alpha H f(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{r+\vec{a}_\alpha} + V(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)] f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)$

其中 $\nabla^2_{r+\vec{a}_\alpha}$ 只表示相应的 $\frac{\partial}{\partial x}$，$\frac{\partial}{\partial y}$，$\frac{\partial}{\partial z}$ 中变数 x，y，z 改变一个常数，显然不影响微分算符。

所以：$T_\alpha \hat{H} f(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_r + V(\vec{r})] f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha) = H f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha) = H T_\alpha f(\vec{r})$

即：$T_\alpha H - H T_\alpha = 0$ —— 平移算符和哈密顿算符对易。

由于存在对易关系，根据量子力学可以选取H的本征函数，使它同时成为各平移算符的本征函数。

有：
$$H\psi = E\psi$$
$$T_1\psi = \lambda_1\psi,\quad T_2\psi = \lambda_2\psi,\quad T_3\psi = \lambda_3\psi$$

☛ 本征值的确定：$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

引入周期性边界条件：
$$\begin{cases}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) \\ \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2) \\ \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3)\end{cases}$$

—— N_1, N_2, N_3 分别是沿$\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$，$\vec{a}_3$三个方向上的原胞数目。

总的原胞数：$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$

对于：$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1)$，$\psi(\vec{r}) = T_1^{N_1}\psi(\vec{r}) = \lambda_1^{N_1}\psi(\vec{r})$

对于：$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2)$，$\psi(\vec{r}) = T_2^{N_2}\psi(\vec{r}) = \lambda_2^{N_2}\psi(\vec{r})$

对于：$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3)$，$\psi(\vec{r}) = T_3^{N_3}\psi(\vec{r}) = \lambda_3^{N_3}\psi(\vec{r})$

得到：$\lambda_1 = e^{2\pi i\frac{l_1}{N_1}}$，$\lambda_2 = e^{2\pi i\frac{l_2}{N_2}}$，$\lambda_3 = e^{2\pi i\frac{l_3}{N_3}}$ —— l_1，l_2, l_3 为整数。

如果引入矢量：$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3}\vec{b}_3$ —— $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$为倒格子基矢，且满足：$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

则平移算符T_1，T_2，T_3 的本征值可以表示为：$\lambda_1 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}$，$\lambda_2 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$，$\lambda_3 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_3}$

将$T(\vec{R}_m) = T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)$作用于电子的波函数$\psi(\vec{r})$

$$T(\vec{R}_m)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_m) = T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)\psi(\vec{r})$$
$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_m) = \lambda_1^{m_1}\lambda_2^{m_2}\lambda_3^{m_3}\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot(m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3)}\psi(\vec{r})$$

所以：$\psi(\vec{r} + \vec{R}_m) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\psi(\vec{r})$ —— 布洛赫定理

显然电子的波函数可以写成：$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$ —— 布洛赫函数

$\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}+\vec{R}_m)]$，$\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\psi(\vec{r})$ —— 满足布洛赫定理。

☛ 平移算符本征值的物理意义

1）$\lambda_1=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}$，$\lambda_2=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$，$\lambda_3=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_3}$ —— 原胞之间电子波函数位相的变化

$T_1\psi(\vec{r})=\psi(\vec{r}+\vec{a}_1)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}\psi(\vec{r})$

$\psi(\vec{r})$和$\psi(\vec{r}+\vec{a}_1)$分别是相邻两个原胞中电子的波函数 —— 两者只相差一个位相因子$\lambda_1=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}$

2）平移算符本征值量子数：$\vec{k}$称为简约波矢（与电子波函数的波矢有区别，也有联系），不同的简约波矢，原胞之间的位相差不同。

3）如果简约波矢改变一个倒格子矢量：$\vec{G}_n=n_1\vec{b}_1+n_2\vec{b}_2+n_3\vec{b}_3$，$n_1,n_2,n_3$为整数。

平移算符$\hat{T}(\vec{R}_m)$的本征值：　$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}=e^{i(\vec{k}+\vec{G}_n)\cdot\vec{R}_m}$，$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{R}_m}=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$

为了使简约波矢$\vec{k}$的取值和平移算符的本征值一一对应，将简约波矢$\vec{k}$的取值限制在$\vec{b}_1,\vec{b}_2,\vec{b}_3$形成的倒格子原胞之中 —— 第一布里渊区，体积：$\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)=\dfrac{(2\pi)^3}{\Omega}$

简约波矢$\vec{k}$的取值范围：$-\dfrac{b_j}{2}<k_j\le\dfrac{b_j}{2}$，$j=1,2,3$

因为$\vec{k}=\dfrac{l_1}{N_1}\vec{b}_1+\dfrac{l_2}{N_2}\vec{b}_2+\dfrac{l_3}{N_3}\vec{b}_3$，所以：$-\dfrac{N_j}{2}<l_j\le\dfrac{N_j}{2}$，$j=1,2,3$

简约波矢$\vec{k}$的取值：$\vec{k}_j=\dfrac{l_1}{N_1}\vec{b}_j$，$j=1,2,3$

简约波矢$\vec{k}=\dfrac{l_1}{N_1}\vec{b}_1+\dfrac{l_2}{N_2}\vec{b}_2+\dfrac{l_3}{N_3}\vec{b}_3$代表在$\vec{k}$空间中第一布里渊区均匀分布的点。

每个代表点的体积：$\dfrac{1}{N_1}\vec{b}_1\cdot(\dfrac{1}{N_2}\vec{b}_2\times\dfrac{1}{N_3}\vec{b}_3)=\dfrac{(2\pi)^3}{N\Omega}=\dfrac{(2\pi)^3}{V_c}$ —— 状态密度：$\dfrac{V_c}{(2\pi)^3}$

简约布里渊区中的波矢数目为 $\dfrac{(2\pi)^3}{\Omega}\cdot\dfrac{N\Omega}{(2\pi)^3}=N$ —— 晶体中原胞的数目。

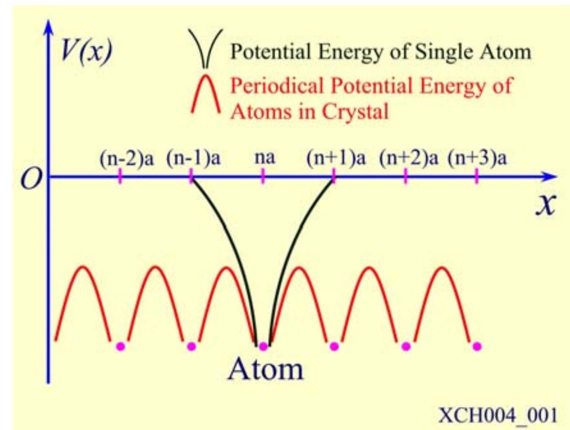
§4.2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

1. 模型和微扰计算

一维自由电子近似模型：金属中电子受到粒子周期性势场的作用，如图 XCH004_001 所示。假定周期性势场的起伏较小。作为零级近似，可以用势场的平均值代替离子产生的势场：$\overline{V}=\overline{V(x)}$

—— 周期性势场的起伏量$V(x)-\overline{V}=\Delta V$ 作为微扰来处理。

1）零级近似下电子的能量和波函数



—— 空格子中电子的能量和波函数

考虑一维由 N 个原子组成的金属，金属的线度：$L=Na$，其中 a 为晶格常数。

零级近似下：$H_0=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}+\overline{V}$

零级近似下的薛定谔方程：$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi^0}{dx^2}+\overline{V}\psi^0=E^0\psi^0$

方程的解就是在恒定场$\overline{V}$ 自由粒子的解：$\psi_k^0(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$，$E_k^0=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$

引入周期性边界条件后，k 的取值：$k=l\dfrac{2\pi}{Na}$ —— l 为整数。

—— $\psi_k^0(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 满足正交归一化条件：$\int_0^L\psi_{k'}^{0}{}^*\psi_k^0dx=\delta_{kk'}$

2）微扰下电子的能量本征值

哈密顿量：$H=H_0+H'$，$H_0=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}$，$H'=V(x)-\overline{V}=\Delta\overline{V}$

根据微扰理论，电子的能量本征值：$E_k=E_k^0+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+\cdots$.

一级能量修正：$E_k^{(1)}=\langle k|H'|k\rangle$，$\langle k|H'|k\rangle=\langle k|V(x)-\overline{V}|k\rangle$

$$E_k^{(1)} = \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} (V(x) - \overline{V}) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx\text{，}\quad E_k^{(1)} = \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} V(x) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx - \overline{V}\text{，}\quad E_k^{(1)} = 0$$

二级能量修正：$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|<k'|H'|k>|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$，式中 $k \neq k'$

$$<k'|H'|k> = <k'|V(x) - \overline{V}|k> = <k'|V(x)|k> \quad —— \quad <k'|V(x)|k> = \frac{1}{L}\int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

按原胞划分写成：$<k'|V(x)|k> = \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}\int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$

引入积分变量 ξ，$x = \xi + na$

利用势场函数的周期性：$V(\xi) = V(\xi + na)$

$$<k'|V(x)|k> = \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi$$

$$<k'|V(x)|k> = [\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi] \cdot \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} [e^{-i(k'-k)a}]^n$$

i) $k' - k = n\frac{2\pi}{a}$：$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n = 1$

ii) $k' - k \neq n\frac{2\pi}{a}$：$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n = \frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}}$；

将 $k = \frac{l}{Na}(2\pi)$ 和 $k' = \frac{l'}{Na}(2\pi)$ 代入得到：$\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}} = 0$

所以

$$k' - k = n\frac{2\pi}{a}: \quad <k'|V(x)|k> = [\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi] = V(n)$$

$$k' - k \neq n\frac{2\pi}{a}: \quad <k'|V(x)|k> = 0$$

$V(n) = \frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi$ ——周期场 $V(x)$ 的第 n 个傅里叶系数。

将 $\begin{matrix} k'-k=n\dfrac{2\pi}{a}: & <k'|H'|k>=V(n) \\ k'-k\neq n\dfrac{2\pi}{a}: & <k'|H'|k>=0 \end{matrix}$ ， $E_k^0=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$ ， $E_{k'}^0=\dfrac{\hbar^2k'^2}{2m}+\overline{V}$

代入二级能量修正式 $E_k^{(2)}=\sum\limits_{k'}\dfrac{|<k'|H'|k>|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$

得到： $E_k^{(2)}=\sum\limits_n{}'\dfrac{|V_n|^2}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}$

★ 计入微扰后电子的能量： $E_k=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}+\sum\limits_n{}'\dfrac{|V_n|^2}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}$

3）微扰下电子的波函数

电子的波函数： $\psi_k(x)=\psi_k^0(x)+\psi_k^{(1)}(x)+\psi_k^{(2)}(x)+\cdots$.

波函数的一级修正： $\psi_k^{(1)}=\sum\limits_{k'}\dfrac{<k'|H'|k>}{E_k^0-E_{k'}^0}\psi_{k'}^0$， 式中 $k\neq k'$

将 $\begin{matrix} k'-k=n\dfrac{2\pi}{a}: & <k'|H'|k>=V(n) \\ k'-k\neq n\dfrac{2\pi}{a}: & <k'|H'|k>=0 \end{matrix}$ ， $E_k^0=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$ ， $E_{k'}^0=\dfrac{\hbar^2k'^2}{2m}+\overline{V}$ 代入上式

$\psi_k^{(1)}=\sum\limits_n\dfrac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{i(k+2\pi\frac{n}{a})x}$ ， $\psi_k^{(1)}=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum\limits_n\dfrac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$

★ 计入微扰电子的波函数： $\psi_k(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum\limits_n\dfrac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$

$$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\{1+\sum_n\frac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}\}$$

令：$u_k(x)=1+\sum_n \dfrac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$

可以证明$u_k(x+na)=u_k(x)$是晶格的周期函数。

$\psi_k(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}u_k(x)$ —— 电子的波函数具有布洛赫函数形式。

★ 电子波函数的意义

i) 电子波函数与散射波：$\psi_k(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n \dfrac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$

—— 第一项：$\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 是波矢为 k 的前进的平面波

—— 第二项：$\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n \dfrac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$ 是平面波受到周期性势场作用产生的散射波。

—— 散射波的波矢 $k'=k+\dfrac{n}{a}2\pi$

—— $\dfrac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}$ 为相关散射波成份的振幅。

如果相邻原子产生的散射波成份有相同的位相 —— $e^{i(k+2\pi\frac{n}{a})}=e^{-ik}$

$k'=k+\dfrac{n}{a}2\pi=-k$， $k=-\dfrac{n\pi}{a}$

电子的入射波波长：$\lambda=\dfrac{2\pi}{k}=\dfrac{2a}{n}$

$2a=n\lambda$ —— 布拉格反射条件在正入射时的结果（$2a\sin\varphi=n\lambda$）

在这种情况下，散射波成份的振幅：$\dfrac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]} \Rightarrow \infty$

—— 此时一级修正项太大，微扰法不再适用了。

ii) 电子波函数与不同态之间的相互作用

从$\psi_k(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n \dfrac{V_n}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$ 可以看出：

在原来的零级波函数$\psi_k^0(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$中将参入与它有微扰矩阵元的其它零级波函数：

$\psi_{k'}^0(x)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{i(k+\frac{n}{a}2\pi)x}$ —— 它们的能量差越小，掺入的部分就越大

—— 当$k=-\dfrac{n\pi}{a}$时，$k'=k+\dfrac{n}{a}2\pi=\dfrac{n\pi}{a}$，两个状态具有相同的能量，导致了波函数的发散。

★ 电子能量的意义

二级能量修正：$E_k^{(2)}=\sum_n{}' \dfrac{|V_n|^2}{\dfrac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2]}$

当$k^2=(k+\dfrac{n}{a}2\pi)^2$，$k=-\dfrac{n\pi}{a}$时：$E_k^{(2)}\Rightarrow\pm\infty$ —— 电子的能量在$k=-\dfrac{n\pi}{a}$时是发散的。

由于$k=-\dfrac{n\pi}{a}$和$k'=k+\dfrac{2n\pi}{a}=\dfrac{n\pi}{a}$两个状态具有相同的能量，即$k$和$k'$态是简并的。

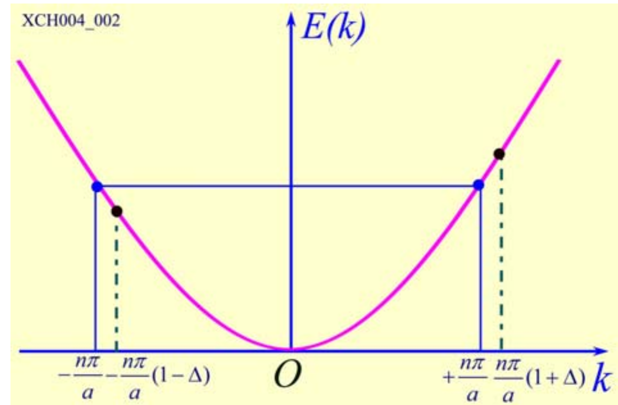
4）电子波矢$k=-\dfrac{n\pi}{a}$附近能量和波函数

在简并微扰问题中，波函数由简并波函数线性组合构成。

如果状态$k=-\dfrac{n\pi}{a}(1-\Delta)$，式中$\Delta$是一个小量，如图 XCH004_002 所示。

周期性势场中，对其有主要影响的状态：$k'=k+\dfrac{2n\pi}{a}$，$k'=\dfrac{n\pi}{a}(1+\Delta)$

只考虑影响最大的状态 $k'=\dfrac{n\pi}{a}(1+\Delta)$



—— 忽略其它状态的影响。

波函数：$\psi(x)=a\psi_k^0+b\psi_{k'}^0$

其中 $\psi_k^0=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$，$\psi_{k'}^0=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$

将波函数代入薛定谔方程：$H_0\psi(x)+H'\psi(x)=E\psi(x)$

其中:，$H_0=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}$，$H'=V(x)-\overline{V}=\Delta V$

考虑到：
$$(H_0+\overline{V})\psi_k^0=E_k^0\psi_k^0$$
$$(H_0+\overline{V})\psi_{k'}^0=E_{k'}^0\psi_{k'}^0$$

得到：$a(E_k^0-E+\Delta V)\psi_k^0+b(E_{k'}^0-E+\Delta V)\psi_{k'}^0=0$

分别以 $\psi_k^0{}^*$ 或 $\psi_{k'}^0{}^*$ 从左边乘上方程，对 x 积分，并利用：$<k|\Delta V|k>=<k'|\Delta V|k'>=0$

得到两个线性代数方程：
$$(E_k^0-E)a+V_n^*b=0$$
$$V_na+(E_{k'}^0-E)b=0$$
—— $V_n=<k'|V|k>$，$V_n^*=<k|V|k'>$：势场为实数

—— a,b 有非零解，系数行列式满足：$\begin{vmatrix}E_k^0-E & V_n^*\\ V_n & E_{k'}^0-E\end{vmatrix}=0$

能量本征值：$E_\pm=\dfrac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm\sqrt{(E_k^0-E_{k'}^0)^2+4|V_n|^2}\}$

i) $|E_k^0-E_{k'}^0|>>|V_n|$

波矢 k 离 $-\dfrac{n\pi}{a}$ 较远，电子 k 状态的能量和状态 k’能量差别较大。

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm(E_{k'}^0-E_k^0)\sqrt{1+\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}}\}$$

将 $\sqrt{1+\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}}$ 按 $\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}$ 泰勒级数展开：$\sqrt{1+\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}}\approx 1+\frac{1}{2}\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}$

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm(E_{k'}^0-E_k^0)[1+\frac{2|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}]\}\ \rightarrow\ E_{\pm}=\begin{cases}E_{k'}^0+\dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\\ E_k^0-\dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\end{cases}$$

因为 $k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$， $k'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$， $\Delta>0$ ， $E_{k'}^0>E_k^0$

k 和 k’能级相互作用的结果是：原来能级较高的 k’提高，原来能级较低的 k 下压。

—— 量子力学中，在微扰作用下，两个相互影响的能级，总是原来较高的能量提高了，原来较低的能量降低了一能级间“排斥作用”。

ii) $|E_k^0-E_{k'}^0|<<|V_n|$

波矢 k 非常接近 $-\frac{n\pi}{a}$，电子 k 状态的能量和状态 k’能量差别很小。

$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm 2|V_n|\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}}\}$，将 $\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}}$ 按 $\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}$ 泰勒级数展开

$$\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}}\approx 1+\frac{1}{2}\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}$$

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm 2|V_n|+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|}\}$$

将 $k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$， $k'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$ 代入 $E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$， $E_{k'}^0=\frac{\hbar^2k'^2}{2m}+\overline{V}$

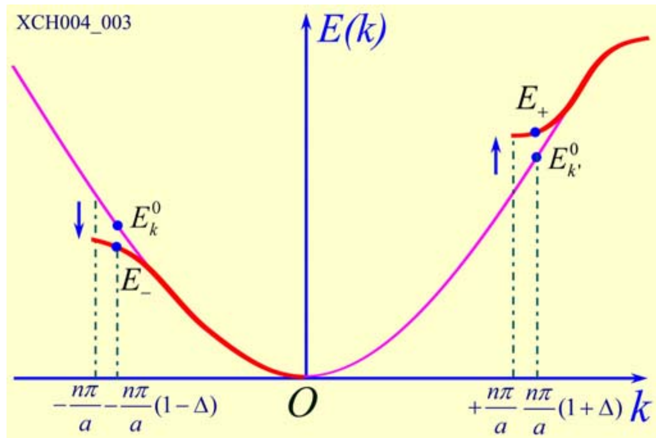
得到：
$$E_{k'}^0=\overline{V}+\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2(1+\Delta)^2=\overline{V}+T_n(1+\Delta)^2$$
$$E_k^0=\overline{V}+\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2(1-\Delta)^2=\overline{V}+T_n(1-\Delta)^2$$
，$T_n=\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2$ —— 电子的动能

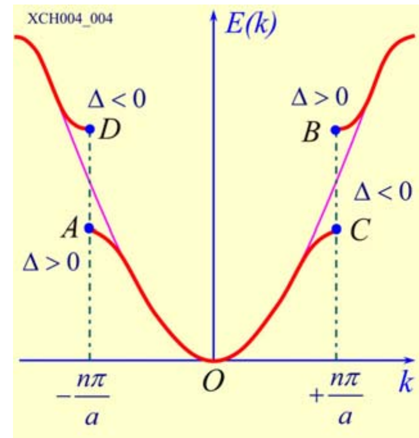
在将上式代入 $E_\pm=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm 2|V_n|+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|}\}$

得到
$$E_\pm=\begin{cases}\overline{V}+T_n+|V_n|+\Delta^2T_n(\frac{2T_n}{|V_n|}+1)\\ \overline{V}+T_n-|V_n|-\Delta^2T_n(\frac{2T_n}{|V_n|}-1)\end{cases}$$

★ 结果分析

i) 如图 XCH004_003 所示。图中的粉色抛物线表示零级能量，两个相互影响的状态 k 和 k’微扰后，能量变为 E_+ *and* E_-，原来能量高的状态 $\psi_{k'}^0$，能量提高；原来能量低的状态 ψ_k^0，能量降低；





ii) 当 $\Delta\Rightarrow 0$ 时：$E_\pm\Rightarrow\overline{V}+T_n\pm|V_n|$，图 XCH004_004 画出了 $\Delta>0$, $\Delta<0$ 两种情形下完全对称的能级图。图中的 A 和 C、B 和 D 代表同一状态。因为它们是从 $\Delta>0$, $\Delta<0$ 两方当 $\Delta\Rightarrow 0$ 的共同极限。

2. 能带和带隙（禁带）

在零级近似中，电子可以看作是自由粒子，其能量本征值曲线为抛物线。

在近自由电子近似模型中，电子的 k 不在 $\frac{\pi}{a}n$ 附近时，与 k 状态相互作用的其它状态，它们与 k 状态的零级能量相差大，即满足：$|E_k^0-E_{k'}^0|>>|V_n|$

k 状态的能量：$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \overline{V} + \sum_n{}' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]}$，可以忽略不计二级能量修正。

$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \overline{V}$ —— 能量本征值曲线为抛物线。

当电子的$k = -\frac{\pi}{a}n$和$k \sim -\frac{\pi}{a}n$两种情形时，存在一个$k' = \frac{\pi}{a}n$的态，它和$k = -\frac{\pi}{a}n$状态能量相同。

—— 因此在微扰计算中，只计入$k' = \frac{\pi}{a}n$和$k \sim -\frac{\pi}{a}n$的相互作用影响。

由于周期性势场的微扰，电子的能量本征值在$k = \pm\frac{\pi}{a}n$处断开，能量的突变为：$2|V_n|$

两个态的能量间隔：$E_g = 2|V_n|$为禁带宽度。

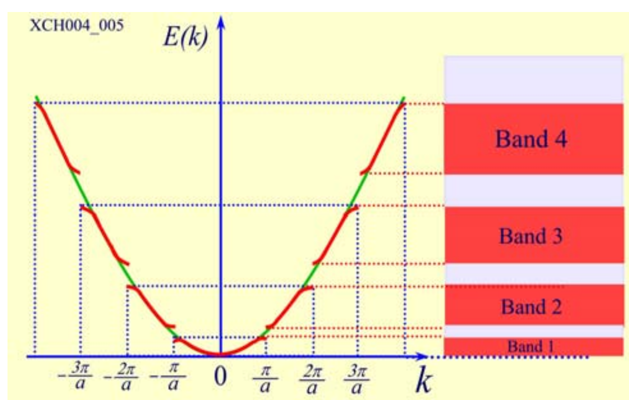
电子波矢k的取值：$k = l\frac{2\pi}{Na}$

对于一个l，有一个量子态k，其能量本征值$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \overline{V}$，当$N$很大时，$E_k$视为准连续。

准连续的能级分裂为一系列的能带。

★ 结果分析讨论

1) 禁带之上的一个能带底部，能量E_+随相对波矢Δ的变化是向上弯曲的抛物线；禁带之下的一个能带上部，能量E_-随相对波矢Δ的变化是向下弯曲的抛物线；如图 XCH004_005 所示。



2) 禁带出现在波矢空间倒格矢的中点处：

$$k = \pm\frac{1}{2}\frac{2\pi}{a},\ \pm\frac{1}{2}\frac{4\pi}{a},\ \pm\frac{1}{2}\frac{6\pi}{a},\ \pm\frac{1}{2}\frac{8\pi}{a},\cdots;$$

3) 禁带的宽度：$E_g = 2|V_1|,\ 2|V_2|,\ 2|V_3|,\cdots 2|V_n|$取决于金属中势场的形式。

★ 能带及一般性质

自由电子的能谱是抛物线型：$E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

在晶体弱周期性势场的微扰，电子能谱在布里渊边界：$(-\dfrac{\pi}{a}, \dfrac{\pi}{a}),\ (-\dfrac{2\pi}{a}, \dfrac{2\pi}{a}),\ \ (-\dfrac{3\pi}{a}, \dfrac{3\pi}{a}), \cdots$

发生能量跃变，产生了宽度：$E_g = 2|V_1|,\ 2|V_2|,\ 2|V_3|, \cdots$ 的禁带。在远离布里渊区边界，近自由电子的能谱和自由电子的能谱相近。

对于每个波矢 k 有一个量子态，它的能量可由能谱图给出。将所有量子态的能级都画出来，当晶体中原胞的数目趋于无限大时，波矢 k 变得非常密集，这时能级的准连续分布形成了一系列的能带：$E_1(k),\ E_2(k),\ E_3(k),\ \cdots$ ，各能带之间是禁带。在完整的晶体中，禁带内没有允许的能级。

对于一维布喇菲格子：能带序号、能带所涉及波矢 k 的范围和布里渊区的对应关系如下列表格。

能带序号	k 的范围	k 的坐标轴长度	布里渊区
$E_1(k)$	$-\dfrac{\pi}{a} \sim \dfrac{\pi}{a}$	$\dfrac{2\pi}{a}$	第一布里渊区
$E_2(k)$	$-\dfrac{2\pi}{a} \sim -\dfrac{\pi}{a},\ \dfrac{\pi}{a} \sim \dfrac{2\pi}{a}$	$\dfrac{2\pi}{a}$	第二布里渊区
$E_3(k)$	$-\dfrac{3\pi}{a} \sim -\dfrac{2\pi}{a},\ \dfrac{2\pi}{a} \sim \dfrac{3\pi}{a}$	$\dfrac{2\pi}{a}$	第三布里渊区
⋮	⋮	⋮	⋮

由 $k = l\dfrac{2\pi}{Na}$：$\Delta k = \Delta l \dfrac{2\pi}{Na}$，$\Delta l = \dfrac{Na}{2\pi}\Delta k$ — $k \to k + \Delta k$ 范围 k 的数目

每个能带对应的 k 的取值范围：$\Delta k = \dfrac{2\pi}{a}$

各个能带 k 的取值数目：$\dfrac{Na}{2\pi} \times \dfrac{2\pi}{a} = N$ —— 等于晶体中原胞的数目

—— 如果计入自旋，每个能带中包含 $2N$ 个量子态。

★ 电子波矢和量子数简约波矢的关系

平移算符本征值量子数k（简约波矢，现在计为$\bar{k}$）和电子波矢k之间的关系：

简约波矢$\bar{k}$的取值范围：$-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$（第一布里渊区）

电子波矢k的取值：$k = l\frac{2\pi}{Na}$ —— 没有限制，l取整数

在一维情形中：$k = \frac{2\pi}{a}m + \bar{k}$（m 为整数）

近自由电子近似模型中，电子的波函数：$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$

—— 可以写成：$\psi_k(x) = e^{ikx}(\frac{1}{\sqrt{L}} + \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})$

$\psi_k(x) = e^{ikx} \times v(x)$，$v(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}(1+\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})$ —— 晶格周期性函数

将$k = \frac{2\pi}{a}m + \bar{k}$代入，得到：$\psi_k(x) = e^{i(\frac{2\pi}{a}m+\bar{k})x}(\frac{1}{\sqrt{L}} + \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})$

$$\psi_k(x) = e^{\bar{k}x}[e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \times (\frac{1}{\sqrt{L}} + \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})]$$

$\psi_k(x) = e^{\bar{k}x}u(x)$，$u(x) = e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \times (\frac{1}{\sqrt{L}} + \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})$ —— 晶格周期函数

—— 利用电子波矢和简约波矢的关系，电子在周期性势场中的波函数为布洛赫函数。

★ 用简约波矢来表示能级

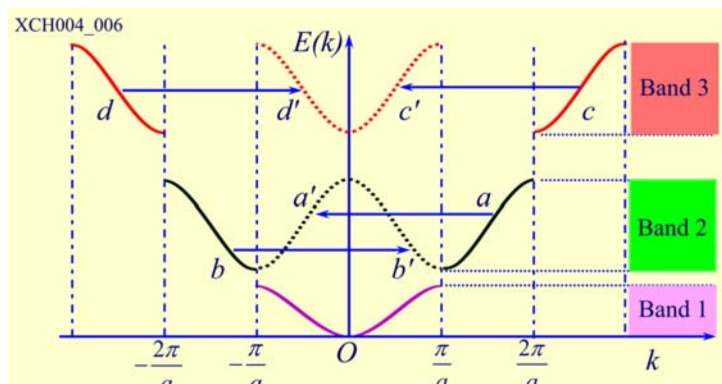
近自由电子近似模型中，电子的能级：$E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \overline{V} + \sum_n{}' \dfrac{|V_n|^2}{\dfrac{\hbar^2}{2m_e}[k^2 - (k + \dfrac{n}{a}2\pi)^2}$

—— $k = \dfrac{2\pi}{a} m + \overline{k}$，m 为整数，对应于不同的能级。

因为简约波矢的取值被限制在简约布里渊区，要标志一个状态需要表明：

1) 它属于哪一个能带（能带标号）

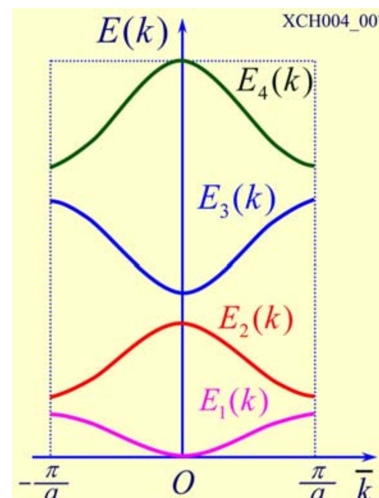
2) 它的简约波矢 $\overline{k}$ 是什么？



第一能带位于简约布里渊区，将其它能带通过倒格矢 $G_h = h\dfrac{2\pi}{a}$ 移到简约布里渊区。这样每一个能带在简约布里渊区都有各自的图像，得到所有能带在简约布里渊区的图像，如图 XCH004_006 所示。

周期性势场的起伏只使得不同能带相同简约波矢 $\overline{k}$ 的状态之间的相互影响。对于一般的 $\overline{k}$（远离布里渊边界）这些状态间的能量相差较大，在近自由电子近似的微扰计算中，采用非简并微扰。

简约波矢 $\overline{k} = 0$ *and* $\overline{k} = \pm\dfrac{\pi}{a}$ 及其附近，存在两个能量相同或能量相近的态，需要简并微扰理论来计算，结果表明在 $\overline{k} = 0$ *and* $\overline{k} = \pm\dfrac{\pi}{a}$，不同能带之间出现带隙 — 禁带。如图 XCH004_007 所示。



★ 用简约波矢来表示零级波函数

零级波函数 $\psi_k^0(x) = \dfrac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$

将 $k = \dfrac{2\pi}{a} m + \overline{k}$ 代入得到：$\psi_k^0(x) = e^{i\overline{k}x}[\dfrac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi}{a}mx}]$

—— 与用简约波矢表示能带一样，必须指明波函数属于哪一个能带。

§4.3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

1. 模型和微扰计算

考虑金属中电子受到粒子周期性势场的作用，假定周期性势场的起伏较小。作为零级近似，可以用势场的平均值代替离子产生的势场：$\overline{V}=V(\vec{r})$。周期性势场的起伏量$V(\vec{r})-\overline{V}=\Delta V$ 作为微扰来处理。

波动方程：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

晶格周期性势场函数：$V(\vec{r}+\vec{R}_m)=V(\vec{r})$，其中$\vec{R}_m=m_1\vec{a}_1+m_2\vec{a}_2+m_3\vec{a}_3$—布拉伐格子的格矢

✔ 零级近似下电子的能量和波函数 ——空格子中电子的能量和波函数

由$N=N_1N_2N_3$个原子构成的金属，体积：$V=Nv_0$ —— v_0原胞体积

零级近似下：$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\overline{V}$

薛定谔方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^0(\vec{r})+\overline{V}\psi^0(\vec{r})=E^0\psi^0(\vec{r})$

方程的解就是在恒定场$\overline{V}$ 自由粒子的解：$\psi_{\vec{k}}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$，$E_{\vec{k}}^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$

引入周期性边界条件后，$\vec{k}$ 的取值：$\vec{k}=l_1\frac{\vec{b}_1}{N_1}+l_2\frac{\vec{b}_2}{N_2}+l_3\frac{\vec{b}_3}{N_3}$

$\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 满足正交归一化条件：$\int_0^V\psi_{\vec{k}'}^{0}{}^*\psi_{\vec{k}}^0d\vec{r}=\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$

✔ 微扰时电子的能量和波函数（自由电子近似模型)。

有微扰的情形：$H=H_0+H'$，其中$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\overline{V}$，$H'=V(\vec{r})-\overline{V}=\Delta V$

根据微扰理论的结果，计入微扰后电子的能量：$E_{\vec{k}}=E_{\vec{k}}^0+E_{\vec{k}}^{(1)}+E_{\vec{k}}^{(2)}+\cdots$.

电子的波函数：$\psi_k(x)=\psi_k^0(x)+\psi_k^{(1)}(x)+\psi_k^{(2)}(x)+\cdots.$

一级能量修正：$E_{\vec{k}}^{(1)}=<k|H'|k>$，$<k|H'|k>=<k|V(\vec{r})-\overline{V}|k>$

$$E_{\vec{k}}^{(1)}=\int_0^V\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}[V(\vec{r})-\overline{V}]\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}d\vec{r}\,,\quad E_{\vec{k}}^{(1)}=0$$

二级能量修正：$E_{\vec{k}}^{(2)}=\sum_{k'}{}'\frac{|<k'|H'|k>|^2}{E_{\vec{k}}^0-E_{\vec{k}'}^0}$，式中$\vec{k}'\neq\vec{k}$。

波函数的一级修正：$\psi_{\vec{k}}^{(1)}=\sum_{k'}{}'\frac{<k'|H'|k>}{E_{\vec{k}}^0-E_{\vec{k}'}^0}\psi_{\vec{k}'}^0$

矩阵元：$<k'|H'|k>=<k'|V(\vec{r})-\overline{V}|k>=<k'|V(\vec{r})|k>$

$$<k'|V(\vec{r})|k>=\frac{1}{V}\int_0^V e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}V(\vec{r})d\vec{r}$$

和一维处理方法一样，引入积分变量$\vec{\xi}$，$\vec{r}=\vec{\xi}+\vec{R}_m$

$$<k'|V(\vec{r})|k>=[\frac{1}{v_0}\int_0^{v_0}e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{\xi}}V(\vec{\xi})d\vec{\xi}]\cdot\frac{1}{N}\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}$$

应用$\vec{k}=l_1\frac{\vec{b}_1}{N_1}+l_2\frac{\vec{b}_2}{N_2}+l_3\frac{\vec{b}_3}{N_3}$和$\vec{k}'=l'_1\frac{\vec{b}_1}{N_1}+l'_2\frac{\vec{b}_2}{N_2}+l'_3\frac{\vec{b}_3}{N_3}$，$\vec{R}_m=m_1\vec{a}_1+m_2\vec{a}_2+m_3\vec{a}_3$

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}=(\sum_{m_1=0}^{N_1-1}e^{-2\pi i\frac{l'_1-l_1}{N_1}m_1})(\sum_{m_2=0}^{N_2-1}e^{-2\pi i\frac{l'_2-l_2}{N_2}m_2})(\sum_{m_3=0}^{N_3-1}e^{-2\pi i\frac{l'_3-l_3}{N_3}m_3})$$

当上式中：$\frac{l'_1-l_1}{N_1}=n_1$，$\frac{l'_2-l_2}{N_2}=n_2$，$\frac{l'_3-l_3}{N_3}=n_3$，n_1，n_2，n_3为整数

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}=N_1N_2N_3=N$$

$\frac{l'_1-l_1}{N_1}=n_1$，$\frac{l'_2-l_2}{N_2}=n_2$，$\frac{l'_3-l_3}{N_3}=n_3$中任意一项不满足时：$\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}=0$

$\vec{k}'-\vec{k}=\frac{l'_1-l_1}{N_1}\vec{b}_1+\frac{l'_2-l_2}{N_2}\vec{b}_2+\frac{l'_3-l_3}{N_3}\vec{b}_3$，$\vec{k}'-\vec{k}=n_1\vec{b}_1+n_2\vec{b}_2+n_3\vec{b}_3=\vec{G}_n$ —— 倒格矢

$$<k'|V(\vec{r})|k>=\frac{1}{v_0}\int_0^{v_0}e^{-i\vec{G}_n\cdot\vec{\xi}}V(\vec{\xi})d\vec{\xi}=V_n$$

波函数的一级修正：$\psi_{\vec{k}}^{(1)}=\sum_{k'}{}'\frac{<k'|H'|k>}{E_{\vec{k}}^0-E_{\vec{k}'}^0}\psi_{\vec{k}'}^0$，$\psi_{\vec{k}'}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}$

$$\psi_{\vec{k}}^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left(\sum_n{}'\frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0-E_{\vec{k}+\vec{G}_n}^0}e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}\right)$$

—— 因为 $\vec{R}_m\cdot\vec{G}_n=2\pi(n_1m_1+n_2m_2+n_3m_3)$

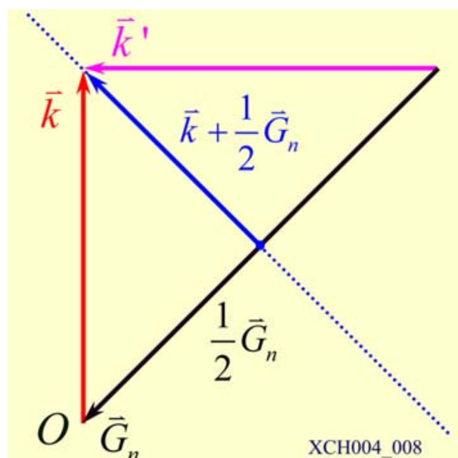
—— 所以式$\psi_{\vec{k}}^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left(\sum_n{}'\frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0-E_{\vec{k}+\vec{G}_n}^0}e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}\right)$中 $\vec{r}$ 改变一个格矢量 $\vec{R}_m$，括弧内的函数值不变。

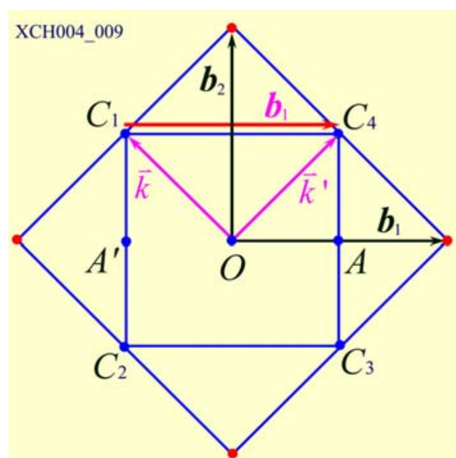
—— 说明波函数可以写成自由粒子波函数和晶格周期性函数的乘积。

当两个由相互自由的矩阵元状态 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'=\vec{k}+\vec{G}_n$ 的零级能量相等时，一级修正波函数和二级能量修正趋于无穷大。

—— $|\vec{k}|^2=|\vec{k}+\vec{G}_n|^2$，或者 $\vec{G}_n\cdot(\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{G}_n)=0$

如图 XCH004_008 所示为发散条件的表示



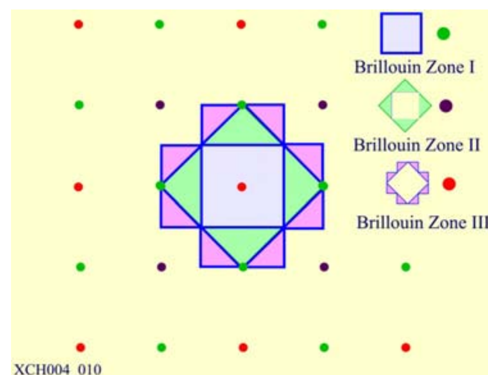


对于三维晶格，波矢在倒格矢垂直平分面上以及附近的值，非简并微扰不在适用。

如简单立方晶格中的倒格子空间，如图 XCH004_009 所示，A 和 A’两点相差倒格矢 $\vec{G}_n = \vec{b}_1$，零级能量相同。C_1, C_2, C_3, C_4 四点相差一个倒格矢，零级能量相同。因此三维情形中，简并态的数目可能多于两个。

2. 布里渊区和能带

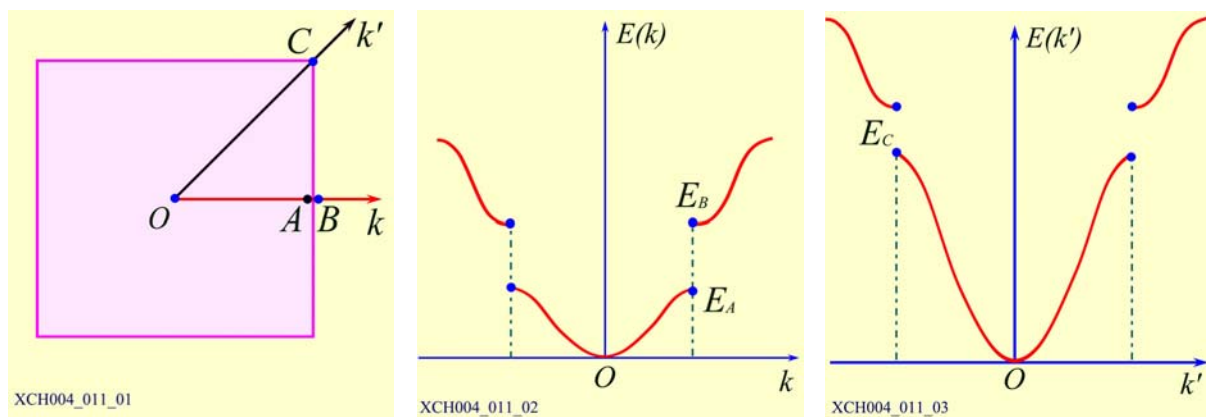
在 k 空间把原点和所有倒格矢中点的垂直平分面画出，可见 k 空间分割为许多区域，在每个区域内 $E \sim k$ 是连续变化的，而在这些区域的边界上能量 $E(k)$ 发生突变，这些区域称为布里渊区。如图 XCH004_010 为简单立方晶格 k 空间的二维示意图。



XCH004_010

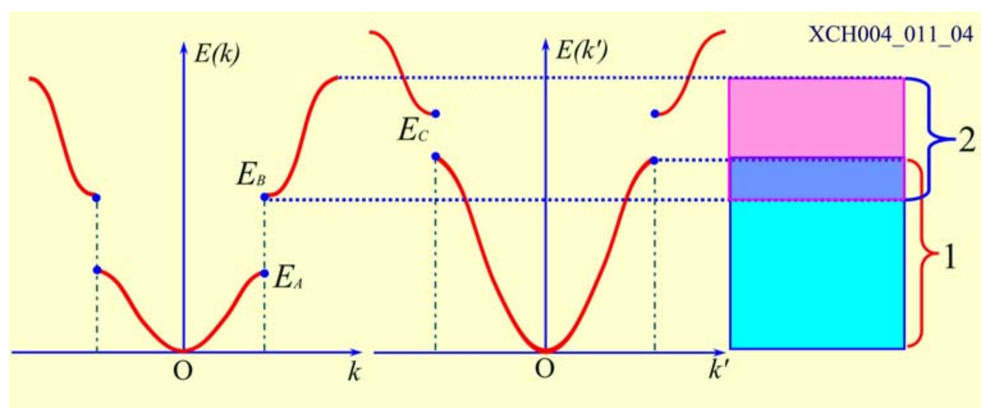
属于同一个布里渊区的能级构成一个能带，不同的布里渊区对于不同的能带。每一个布里渊区的体积相同，等于倒格子原胞的体积，每个能带的量子态数目：2N（计入自旋）。

在三维晶格中，不同方向上能量断开的取值不同，这使得不同的能带发生重叠。



XCH004_011_01 XCH004_011_02 XCH004_011_03

如图 XCH004_011_01 所示，第一布里渊区在 k 方向上能量最高点 A，k’方向上能量最高点 C。C 点的能量比第二布里渊区 B 点高。能带的重叠情况如图 XCH004_011_02-04 所示。



XCH004_011_04

用简约波矢$\bar{k}$表示能量和波函数：$\vec{k}=\bar{k}+\vec{G}_n$

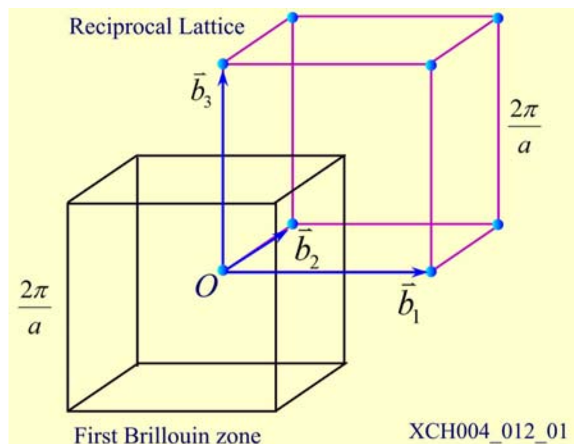
能量$E_n(\bar{k})$和波函数$\psi_{n\bar{k}}(\vec{r})$，必须同时指明它们属于哪一个能带。

3. 几种晶格的布里渊区

1) 简单立方格子

$\vec{a}_1=a\vec{i}, \vec{a}_2=a\vec{j}, \vec{a}_3=a\vec{k}$

倒格子基矢$\vec{b}_1=\frac{2\pi}{a}\vec{i}$，$\vec{b}_2=\frac{2\pi}{a}\vec{j}$，$\vec{b}_3=\frac{2\pi}{a}\vec{k}$



—— 简单立方格子

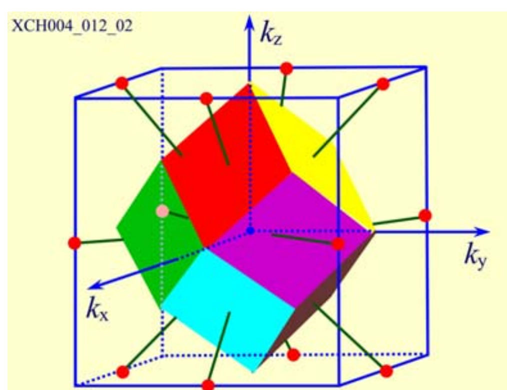
第一布里渊区为原点和 6 个近邻格点的垂直平分面围成的立方体。如图 XCH004_012_01 所示。

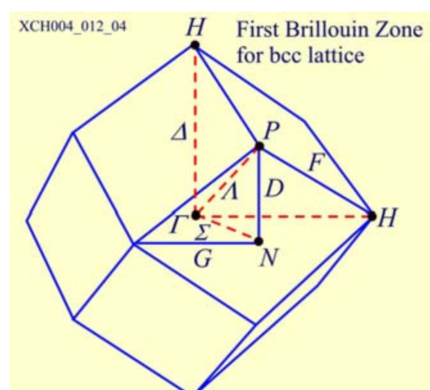
2) 体心立方格子

体心立方晶格原胞基矢：$\vec{a}_1=\frac{a}{2}(-\vec{i}+\vec{j}+\vec{k}), \vec{a}_2=\frac{a}{2}(\vec{i}-\vec{j}+\vec{k}), \vec{a}_3=\frac{a}{2}(\vec{i}-\vec{j}+\vec{k})$

倒格子基矢：$\vec{b}_1=\frac{2\pi}{a}(\vec{j}+\vec{k})$，$\vec{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\vec{i}+\vec{k})$，$\vec{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\vec{i}+\vec{j})$ —— 边长$\frac{4\pi}{a}$的面心立方格子。

第一布里渊区为原点和 12 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正十二面体。如图 XCH004_012_02 所示。



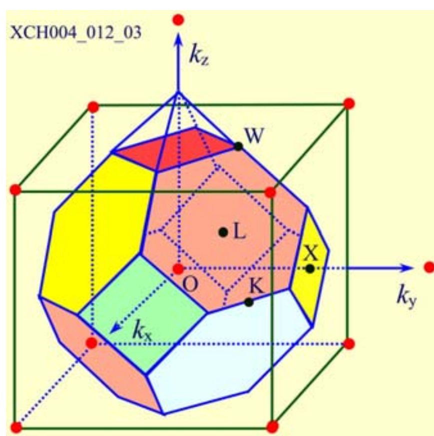


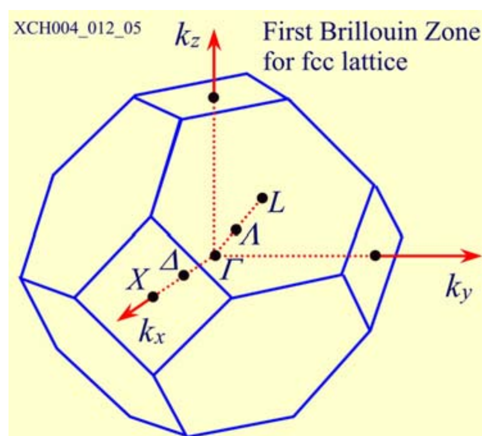
体心立方格子第一布里渊区各点的标记，如图 XCH004_012_04 所示。

3) 面心立方格子

面心立方格子原胞基矢：$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j}+\vec{k}),\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k}+\vec{i}),\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{j})$

倒格子基矢：$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i}+\vec{j}+\vec{k})$，$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i}-\vec{j}+\vec{k})$，$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i}-\vec{j}+\vec{k})$ — 边长 $\frac{4\pi}{a}$ 的体心立方格子。

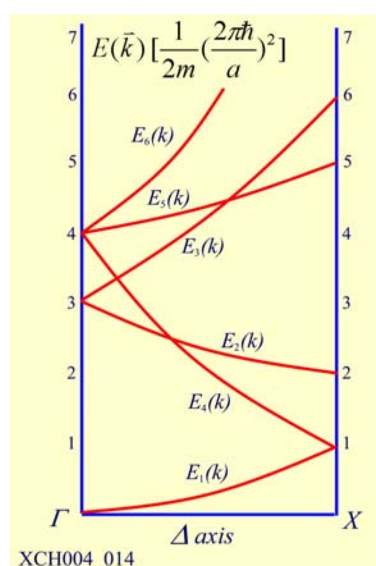




第一布里渊区为原点和 8 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正八面体，和沿立方轴的 6 个次近邻格点连线的垂直平分面割去八面体的六个角，形成的 14 面体。八个面是正六边形，六个面是正四边形。如图 XCH004_012_03 所示。

—— 面心立方格子的倒格子为体心立方，其第一布里渊区为十四面体。

面心立方格子第一布里渊区各点的标记，如图 XCH004_012_05 所示。通常布里渊区中某些对称点和若干对称轴上的点能量较为容易计算，这些点的标记符号如下：



布里渊区原点 Γ ： $\Gamma\,[000]$

六方面的中心 L ： $L:(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$

四方面的中心 X ： $X:(\frac{2\pi}{a},0,0)$

ΓX 计为 Δ 轴，即 (100) 方向

ΓL 计为 Λ 轴，即 (111) 方向

—— 将零级近似下的波矢 k 移入简约布里渊区，能量变化的图像，如图 XCH004_012_014 所示，定性画出了沿 Δ 轴的结果。

§ 4.4 赝势方法

—— 近自由电子模型中假定周期性势场的起伏很小，可以将其看作是微扰，对一些金属计算得到的能带结果和实验结果是相符的。

—— 但在实际的固体中，在原子核附近，库仑吸引作用使周期性势场偏离平均值很远，在离子实内部势场对电子波函数影响很大，其波函数变化剧烈。显然势场不能被看作是起伏很小的微扰势场。
—— 这样的矛盾必须用赝势来解决

—— 在离子实的内部用假想的势能取代真实的势能，在求解薛定谔方程时，若不改变能量本征值和离子实之间区域的波函数，则这个假想的势能就叫做赝势。由赝势求出的波函数叫赝波函数，在离子实之间的区域真实的势和赝势给出同样的波函数。

☛ 晶体中价电子的波函数：$\psi_k(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{k}, \vec{r})$

$\chi_i(\vec{k}, \vec{r})$ 和内层电子波函数 $|\Phi_{jk}> = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} \varphi_j^{at}(\vec{r} - \vec{R}_l)$ 必须正交

☛ 正交化平面波：$\chi_i(\vec{k}, \vec{r}) = |\vec{k} + \vec{G}_i> - \sum_{j=1}^{M} \mu_{ij} |\Phi_{jk}>$

$|\vec{k} + \vec{G}_i> = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}_i)\cdot\vec{r}}$， $|\Phi_{jk}> = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} \varphi_j^{at}(\vec{r} - \vec{R}_l)$， $\mu_{ij} = <\Phi_{jk}|\vec{k} + \vec{G}_i>$

正交化波函数又可以表示为：$\chi_i(\vec{k}, \vec{r}) = |\vec{k} + \vec{G}_i> - \sum_{j=1}^{M} |\Phi_{jk}><\Phi_{jk}|\vec{k} + \vec{G}_i>$

其中投影算符：$\hat{P} = \sum_j |\Phi_{jk}><\Phi_{jk}|$

因此：$\chi_i(\vec{k}, \vec{r}) = (1 - \hat{P})|\vec{k} + \vec{G}_i>$

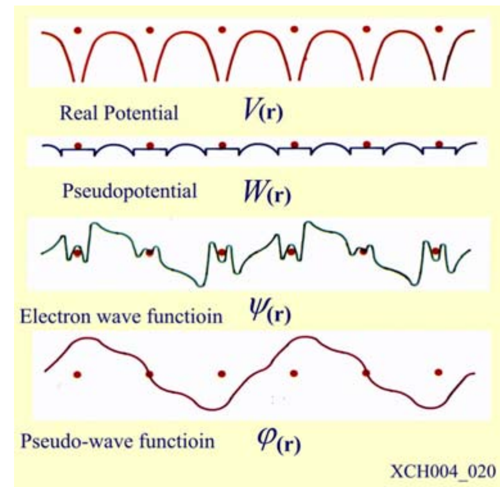
☛ 晶体中价电子的波函数：$\psi_k(\vec{r}) = \sum_i C_i (1 - \hat{P})|\vec{k} + \vec{G}_i>$， $\psi_k(\vec{r}) = (1 - \hat{P}) \sum_i C_i |\vec{k} + \vec{G}_i>$

令 $\varphi = \sum_i C_i |\vec{k} + \vec{G}_i>$

价电子波函数：$\psi_k(\vec{r}) = (1-\hat{P})\varphi$，将波函数代入薛定谔方程得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + V(\vec{r})\varphi - [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\hat{P}\varphi + E\hat{P}\varphi = E\varphi$$

令 $W = V(\vec{r}) - [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\hat{P} + E\hat{P}$



赝势方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + W(\vec{r})\varphi = E\varphi$

赝波函数：$\varphi = \sum_i C_i \left|\vec{k}+\vec{G}_i\right>$

赝势：$W = V(\vec{r}) - [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\hat{P} + E\hat{P}$

因为 $-[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\hat{P} + E\hat{P} = (E-\hat{H})\hat{P}$

$$(E-\hat{H})\hat{P} = (E-\hat{H})\sum_j \left|\Phi_{jk}\right>\left<\Phi_{jk}\right| = \sum_j (E-E_j)\left|\Phi_{jk}\right>\left<\Phi_{jk}\right|$$

所以 $W = V(\vec{r}) + \sum_j (E-E_j)\left|\Phi_{jk}\right>\left<\Phi_{jk}\right|$

☛ 分析

1） 因为 $\left|\vec{k}+\vec{G}_i\right> = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}}e^{i(\vec{k}+\vec{G}_i)\cdot\vec{r}}$

赝波函数 $\varphi = \sum_i C_i\left|\vec{k}+\vec{G}_i\right>$ 是光滑的；赝势 W 必定比较小；

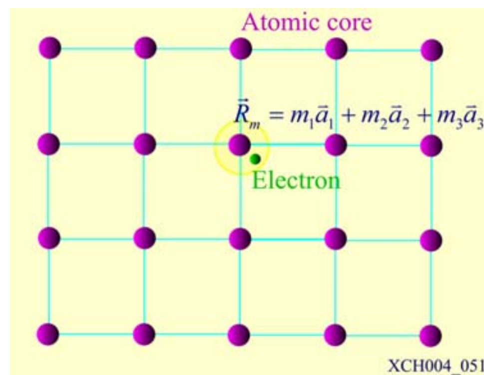
2） 赝势方程中 $W = V(\vec{r}) + \sum_j (E-E_j)\left|\Phi_{jk}\right>\left<\Phi_{jk}\right|$

晶体中电子的能量大于内层电子的能量：$E-E_j > 0$

因此 $\sum_j (E-E_j)\left|\Phi_{jk} > < \Phi_{jk}\right|$为排斥项，从而削弱了赝势的真实吸引势能$V(\vec{r})$，因而计算结果接近于近自由电子模型的计算结果。

§ 4.5 紧束缚方法

1. 模型与微扰计算



紧束缚近似方法的思想 —— 电子在一个原子（格点）附近时，主要受到该原子势场的作用，将其它原子（格点）势场的作用看作是微扰。如图 XCH004_051 所示。

—— 将晶体中电子的波函数近似看成原子轨道波函数的线性组合，得到原子能级和晶体中电子能带之间的关系。

☛ *LCAO* 理论（*Linear Combination of Atomic Orbitals*）：原子轨道线性组合法。

研究简单晶格，原胞中只有一个原子，不考虑原子之间的相互作用。

电子在格矢为 $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ 处原子附近运动。

☛ 电子的束缚态波函数 $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ —— 电子在一个孤立原子中

波函数满足的薛定谔方程：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

—— $V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 为 $\vec{R}_m$ 格点的原子在 $\vec{r}$ 处的势场

—— ε_i 为电子某一个束缚态的能级

—— 相应的波函数 $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$。

☛ 晶体中电子的波函数满足的薛定谔方程：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

—— $U(\vec{r})$ 为晶体的周期性势场，是所有原子的势场之和。

紧束缚模型中，将 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 看作是零级近似方程，把 $U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 看作是微扰。

☛ 微扰以后电子的运动状态

晶体中有 N 个原子，即有 N 个格点，环绕不同格点 $\vec{R}_m$，有 N 个类似的波函数，它们具有相同的能量本征值 ε_i。

微扰以后的状态用 N 个简并态（原子轨道波函数：$\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$）的线性组合构成晶体中电子共有化运动的波函数：$\psi(\vec{r})=\sum_m a_m\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$

将 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$ 加以变换得到

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\psi(\vec{r})+[U(\vec{r})-V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

将 $\psi(\vec{r})=\sum_m a_m\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$ 代入上面方程得到：

$$\sum_m a_m[\varepsilon_i+U(\vec{r})-V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)=E\sum_m a_m\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

当原子间距比原子半径大时，不同格点的 $\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$ 重叠很小，可以近似认为：

$\int\varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}_m)\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_n)d\vec{r}=\delta_{nm}$ —— 不同格点类似波函数满足正交关系

—— 以 $\varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}_n)$ 左乘方程：$\sum_m a_m[\varepsilon_i+V(\vec{r})-V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)=E\sum_m a_m\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$

积分得到：$\sum_m a_m\{\varepsilon_i\delta_{nm}+\int\varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}_n)[U(\vec{r})-V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)d\vec{r}\}=Ea_n$

化简后得到：$\sum_m a_m\int\varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}_n)[U(\vec{r})-V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)d\vec{r}=(E-\varepsilon_i)a_n$

—— $\varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}_n)$ 有 N 种可能选取方法，上式是 N 个联立方程中的一个方程。

对于上式积分表达式作变量替换：$\vec{\xi}=\vec{r}-\vec{R}_m$

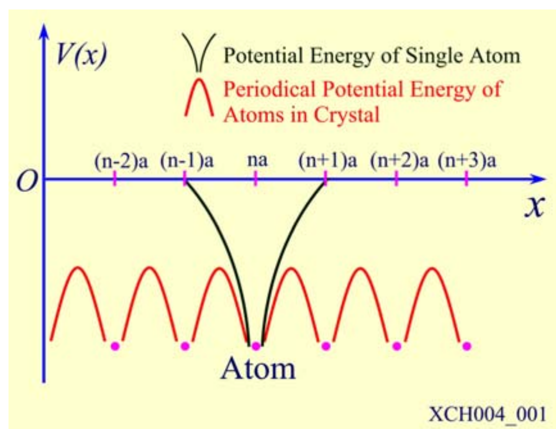
考虑到 $U(\vec{r})$ 具有周期性：$U(\vec{\xi}+\vec{R}_m)=U(\vec{\xi})$

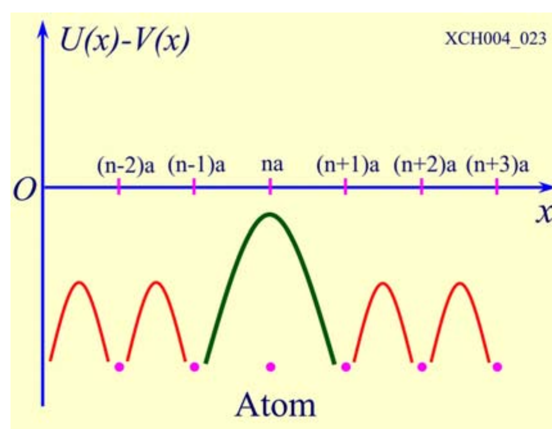
$$\int\varphi_i^*[\vec{\xi}-(\vec{R}_n-\vec{R}_m)][U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi}=-J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$$

因为上式积分只取决与相对位置$(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$，所以引入函数$J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$来表示。

—— $U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})$：周期性势场减去原子的势场，仍为负值，因此出现一个负号。

如图 XCH004_001 和 XCH004_023 所示。





所以： $-\sum_m a_m J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)=(E-\varepsilon_i)a_n$

—— 关于a_m为未知数的齐次线性方程组，有N个。

a_m只由$(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$来决定，方程$-\sum_m a_m J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)=(E-\varepsilon_i)a_n$有下列简单的解： $a_m=Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$

将$a_m=Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$代回原方程整理得到：

$$E-\varepsilon_i=-\sum_m J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_n)}=-\sum_s J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \quad —— \quad \vec{R}_s=\vec{R}_n-\vec{R}_m$$

对确定的简约波矢$\vec{k}$， $\psi_k(\vec{r})=\sum_m a_m\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$，将$a_m=Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$代入得到晶体中电子的波函数：

$$\psi_k(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

能量本征值： $E(\vec{k})=\varepsilon_i-\sum_s J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

☛ 晶体中电子的波函数具有布洛赫函数形式

将$\psi_k(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$改写为：$\psi_k(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[\sum_m e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_m)}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)]$

可以证明：$[\sum_m e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_m)}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)]$为周期性函数。

—— 矢量$\vec{k}$为简约波矢，它的取值限制在简约布里渊区（第一布里渊区）。

考虑到周期性边界条件：$\vec{k}=\frac{l_1}{N_1}\vec{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\vec{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\vec{b}_3$

$\vec{k}$的取值有N个，每一个$\vec{k}$值对应波函数：$\psi_k(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$

这样将N个波函数表示为：
$$\begin{pmatrix}\psi_{k_1}\\ \psi_{k_2}\\ \vdots\\ \psi_{k_N}\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{N}}\begin{pmatrix}e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{R}_2} & \cdots & e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{R}_N}\\ e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{R}_2} & \cdots & e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{R}_N}\\ \vdots & & & \vdots\\ e^{i\vec{k}_N\cdot\vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_N\cdot\vec{R}_2} & \cdots & e^{i\vec{k}_N\cdot\vec{R}_N}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_1)\\ \varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_2)\\ \vdots\\ \varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_N)\end{pmatrix}$$

从能量本征值的表达式：$E(\vec{k})=\varepsilon_i-\sum_s J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

—— 对于原子的一个束缚态能级ε_i，晶体中电子的$\vec{k}$有 N 个取值

—— 每一个波矢$\vec{k}$相应的一个能量本征态

—— $E(\vec{k})$形成一准连续的能带。

—— 原子结合成晶体后，电子状态具有的能量形成一系列能带。

☛ 简化处理

对于$\int\varphi_i^*[\vec{\xi}-(\vec{R}_n-\vec{R}_m)][U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi}=-J(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$可以写成

$$-J(\vec{R}_s)=\int\varphi_i^*(\vec{\xi}-\vec{R}_s)[U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi} \quad —— \quad \vec{R}_s=\vec{R}_n-\vec{R}_m,\ \vec{\xi}=\vec{r}-\vec{R}_m$$

显然式中：$\varphi_i^*(\vec{\xi}-\vec{R}_s)$ *and* $\varphi_i(\vec{\xi})$表示相距为$(\vec{R}_n-\vec{R}_m)$两个格点的波函数，只有两个函数有一定

重合时，积分才不为零。重叠最完全的是：$\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m = 0$

最完全重叠： $J_0 = -\int \varphi_i^*(\vec{\xi})[U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi} = -\int |\varphi_i(\vec{\xi})|^2 [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]d\xi$

其次考虑的是 $\vec{R}_s$ 为近邻格点的格矢 —— 通常只保留到近邻项，而将其它项略去。

这样电子的能量本征值 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$ 表示为：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = Nearest} J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

✌ 例题 计算简单立方晶格中由原子 s 态 $\varphi_s(\vec{r})$ 形成的能带。

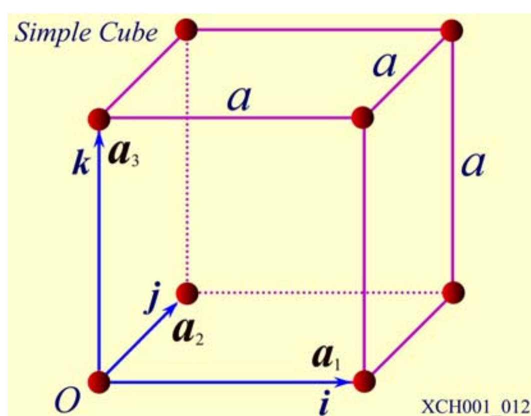
☛ s 态的波函数是球对称的，在各个方向重叠积分相同，每一个原子 $J(\vec{R}_s)$ 的积分具有相同的值。

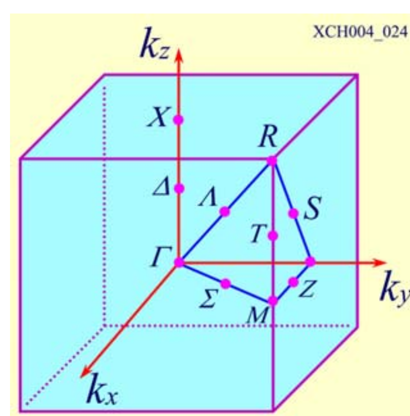
用 $J_1 = J(\vec{R}_s)$ 来表示 —— $\vec{R}_s$ 为近邻原子的格矢

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = -\int \varphi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s)[U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi}$$

因为 s 态的波函数为偶宇称 —— $\varphi_s(-\vec{r}) = \varphi_s(\vec{r})$，此外 $U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi}) < 0$

因此 $J_1 > 0$





如图 XCH001_012 所示，简单立方的六个近邻格点：$(a, 0, 0)$; $(0, a, 0)$; $(0, 0, a)$; $(-a, 0, 0)$; $(0, -a, 0)$; $(0, 0, -a)$;

将 $\begin{array}{l}\vec{R}_1 = a\vec{i},\ \vec{R}_2 = -a\vec{i},\ \vec{R}_3 = a\vec{j},\ \vec{R}_4 = -a\vec{j},\ \vec{R}_5 = a\vec{k},\ \vec{R}_6 = -a\vec{k} \\ \vec{k} = k_x\vec{i} + k_y\vec{j} + k_z\vec{k}\end{array}$ 代入

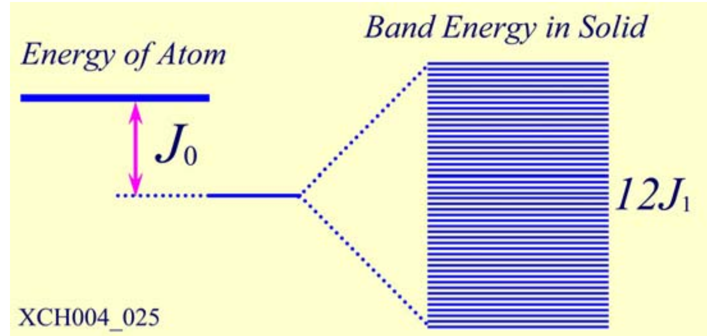
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = Nearest} J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

得到：$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ —— $\cos k_x a$ 为正

立方晶格的布里渊区为如图 XCH004_024 所示立方，根据 $E(\vec{k})$ 可以计算得到在下面几个点的能量：

Γ：$\vec{k} = (0,\ 0,\ 0)$，$E^{\Gamma} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$；X：$\vec{k} = (0,\ 0,\ \frac{\pi}{a})$，$E^{X} = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1$；$R$：$\vec{k} = (\frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a})$，$E^{R} = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$

因为 $J_1 > 0$，Γ 点和 R 点分别对应能带底和能带顶。能带和原子能级关系如图 XCH004_025 所示。带宽取决于 J_1，而 $J_1 = J(\vec{R}_s)$ 的大小又取决于近邻原子波函数之间的相互重叠，重叠越多，形成能带越宽。



在能带底部：Γ：$\vec{k} = (0,\ 0,\ 0)$

将 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ 在 $\vec{k} = (0,\ 0,\ 0)$ 的附近按泰勒级数展开

利用 $\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1\{(1 - \frac{1}{2}k_x^2a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_y^2a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_z^2a^2)\}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 + J_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2$$

—— 令 $E_{\min} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$ 和 $m^* = \frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$

$$E(\vec{k}) = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

—— 能带底电子的能量： $E_{\min} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$

—— 能带底附近电子的动能： $\dfrac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

—— 能带底部电子的有效质量： $m^* = \dfrac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$ —— 有效质量为正

能带顶部 R： $\vec{k} = (\dfrac{\pi}{a}, \dfrac{\pi}{a}, \dfrac{\pi}{a})$

将 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ 在 $\vec{k} = (\dfrac{\pi}{a}, \dfrac{\pi}{a}, \dfrac{\pi}{a})$ 附近按泰勒级数展开：

$$k_x = \frac{\pi}{a} + \delta k_x a$$

令 $k_y = \dfrac{\pi}{a} + \delta k_y a$

$$k_z = \frac{\pi}{a} + \delta k_z a$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1\{\cos(\pi + a\delta k_x) + \cos(\pi + a\delta k_y) + \cos(\pi + a\delta k_z)$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(-\cos a\delta k_x - \cos a\delta k_y - \cos a\delta k_z)$$

利用 $\cos x \approx 1 - \dfrac{1}{2}x^2$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 + 2J_1\{(1 - \frac{1}{2}k_x^2 a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_y^2 a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_z^2 a^2)\}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 - J_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2$$

—— 令 $E_{\max} = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$ 和 $m^* = -\dfrac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$

$$E(\vec{k}) = E_{\max} + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

—— 能带顶电子的能量：$E_{\max} = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$

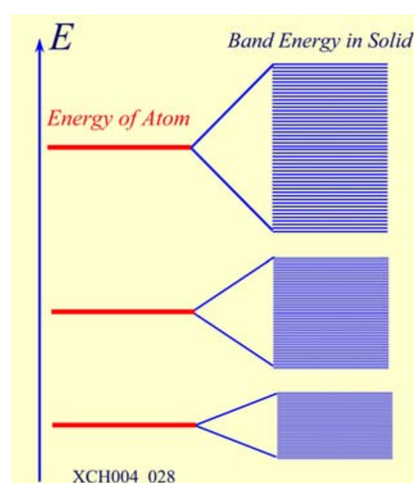
—— 能带顶附近电子的动能：$\dfrac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

—— 能带底部电子的有效质量：$m^* = -\dfrac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$ —— 有效质量为负

—— 电子的有效质量反映了电子与晶格之间相互，而交换动量的过程。

2. 原子能级与能带的对应

一个原子能级 ε_i 对应一个能带，不同的原子能级对应不同的能带。当原子形成固体后，形成了一系列的能带。如图 XCH004_028 所示。



—— 能量较低的能级对应内层电子，其轨道较小，原子之间内层电子的波函数相互重叠较少 _____ 对应的能带较窄。

—— 能量较高的能级对应外层电子，其轨道较大，原子之间外层电子的波函数相互重叠较多 _____ 对应的能带较宽。

在简单情况下，原子能级和能带之间有简单的对应关系，如 ns 带、np 带、nd 带等等；但由于 p 态是三重简并的，对应的能带发生相互交叠，d 态等一些态也有类似的能带交叠。

—— 在紧束缚模型讨论中，只考虑了不同原子、相同原子态之间的相互作用，不计不同原子态之间的作用。

对于内层电子能级和能带有一一对应的关系，对于外层电子，能级和能带的对应关系较为复杂。

一般的处理方法：

1) 主要由几个能量相近的原子态相互组合形成能带

2) 略去其它较多原子态的影响。

例如在讨论分析同一主量子数中的 s 态和 p 态之间相互作用，略去其它主量子数原子态的影响。

先将各原子态组成布洛赫函数和，再将能带中的电子态写成布洛赫函数的线性组合，最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值。

布洛赫函数和：

$$\psi_k^s = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_s(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_x} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_x}(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_y} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_y}(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_z} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_z}(\vec{r}-\vec{R}_m)$$

能带中的电子态：$\psi_k = a_{1k}\psi_k^s + a_{2k}\psi_k^{p_x} + a_{3k}\psi_k^{p_y} + a_{4k}\psi_k^{p_z}$

代入薛定谔方程：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

对于复式格子

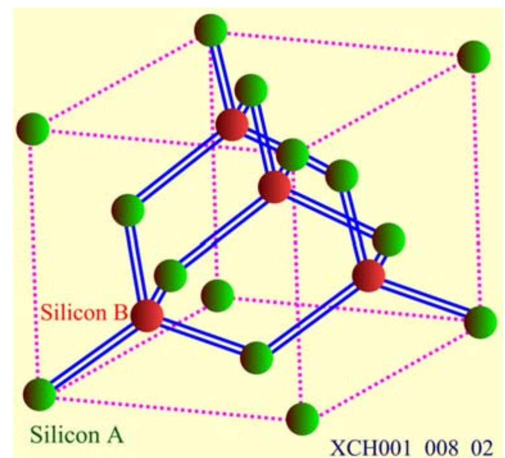
每个原胞中有 l 原子，原子的位置：$\vec{R}_m + \vec{r}_\alpha = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \vec{r}_\alpha$， $\alpha = 1, 2, 3$

$\vec{r}_\alpha$ 一原胞中不同原子的相对位移。

布洛赫函数和：$\psi_k^{\alpha\cdot i} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{r}_\alpha)$

— α表示不同的分格子，i 表示不同的原子轨道。

—— 具有金刚石结构的 Si，每个原胞有 4 个原子 A 位和 B 位，它们的相对位移 $\tau = \frac{1}{4}(a, a, a)$



XCH001_008_02

如图 XCH001_008_02 所示。

坐标原点选取在 A 格子的格点上，有：$\vec{r}_A = 0$, $\vec{r}_B = \vec{\tau}$

Si 晶体中 $3s$ 和 $3p$ 轨道相互杂化至少需要八个布洛赫函数和

$$\begin{cases}\psi_k^{As}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_s(\vec{r}-\vec{R}_m)\\ \psi_k^{Ap_x}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_x}(\vec{r}-\vec{R}_m)\\ \psi_k^{Ap_y}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_y}(\vec{r}-\vec{R}_m)\\ \psi_k^{Ap_z}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_z}(\vec{r}-\vec{R}_m)\end{cases},\quad \begin{cases}\psi_k^{Bs}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_s(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})\\ \psi_k^{Bp_x}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_x}(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})\\ \psi_k^{Bp_y}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_y}(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})\\ \psi_k^{Bp_z}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\varphi_{p_z}(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})\end{cases}$$

Si 的价带和导带是上面八个布洛赫函数和的线性组合。

也可以看作是 Si 原子进行 sp^3 轨道杂化，形成四个杂化轨道：

$$\varphi_{h_1}=\frac{1}{2}(\varphi_s+\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_2}=\frac{1}{2}(\varphi_s+\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_3}=\frac{1}{2}(\varphi_s-\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_4}=\frac{1}{2}(\varphi_s-\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z})$$

近邻原子的杂化轨道之间形成成键态和反键态。

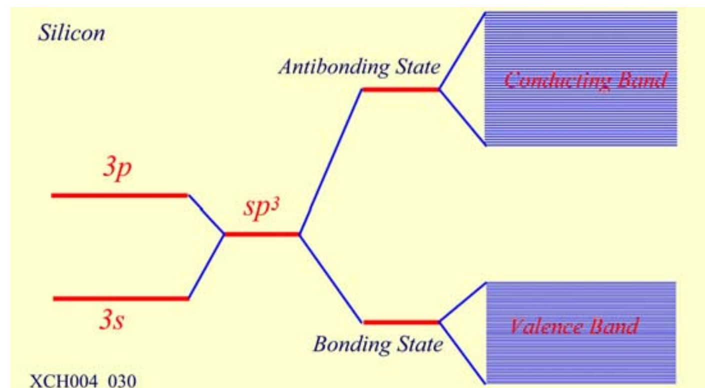
成键态：$\varphi_B^i=\frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}[\varphi_{hi}(\vec{r}-\vec{R}_m)+\varphi_{hi}(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})],\quad i=1,2,3,4$

反键态：$\varphi_B^i=\frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}[\varphi_{hi}(\vec{r}-\vec{R}_m)-\varphi_{hi}(\vec{r}-\vec{R}_m-\vec{\tau})],\quad i=1,2,3,4$

—— 以成键态波函数和反键态波函数为基础形成布洛赫函数和，形成能带。

成键态对应的四个能带交叠在一起，形成 Si 的价带；反键态对应的四个能带交叠在一起形成 Si 的导带。如图 XCH004_030 所示。

—— 这种处理方法称为键轨道近似



☛ *Wannier* 函数

紧束缚近似中，能带中电子波函数可以写成布洛赫和：$\psi_k^i(\vec{k},\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_n)$

对于任何能带：$\psi_{nk}(\vec{k},\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}W_n(\vec{r}-\vec{R}_n)$

☛ *Wannier* 函数：$W_n(\vec{r}-\vec{R}_n)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi_{nk}(\vec{k},\vec{r})$

一个能带的 *Wannier* 函数是由同一个能带的布洛赫函数所定义。

不同能带和不同格点的旺尼尔函数正交：$\int_{N\Omega}W_n^*(\vec{r}-\vec{R}_m)W_{n'}(\vec{r}-\vec{R}_{m'})d\tau=\delta_{n,n'}\delta_{m,m'}$

☛ 紧束缚作用

如果晶体中原子之间的间距增大，当电子距离某一原子较近时，电子的行为类似于孤立原子时的情形。在这种情况下，旺尼尔函数也应当接近孤立原子的波函数。

即$W_n(\vec{r}-\vec{R}_n)=\varphi_n^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)$，代入$\psi_{nk}(\vec{k},\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}W_n(\vec{r}-\vec{R}_n)$得到

$\psi_{nk}(\vec{k},\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\varphi_n^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)$ —— 布洛赫和

—— $\varphi_n^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)$满足：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)-E_n^{at}(\vec{k})]\varphi_n^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)=0$

将布洛赫和代入薛定谔方程：$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})-E_{nk}(\vec{k})]\psi_{nk}(\vec{k},\vec{r})=0$

得到：$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})-E_{nk}(\vec{k})]\varphi_n^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)=0$

☛ 下面讨论没有简并的 s 态

用$\varphi_s^{at*}(\vec{r}-\vec{R}_n)$左乘上式，然后积分，再利用$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)-E_s^{at}(\vec{k})]\varphi_s^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)=0$

得到：
$$[E_s(\vec{k})-E_s^{at}]\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\int_{N\Omega}\varphi_s^{at*}(\vec{r})\varphi_s^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)d\tau$$
$$=\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\int_{N\Omega}\varphi_s^{at*}(\vec{r})[V(\vec{r})-V^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)]\varphi_s^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)d\tau$$

原子间距较大情况下：$\int_{N\Omega}\varphi_s^{at*}(\vec{r})\varphi_s^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)d\tau=\delta_{n,0}$ — 只考虑 $n=0$ and $n\neq 0$ 中最近邻项。

当 $n=0$，记 $C_s=\int\varphi_s^{at*}(\vec{r})[V(\vec{r})-V^{at}(\vec{r})]\varphi_s^{at}(\vec{r})d\tau$

当 $\vec{R}_n$ 仅取最近邻的原子时：记 $J_s=\int_{N\Omega}\varphi_s^{at*}(\vec{r})[V(\vec{r})-V^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)]\varphi_s^{at}(\vec{r}-\vec{R}_n)d\tau$

晶体中电子的能量：$E_s(\vec{k})=E_s^{at}+C_s-J_s\sum_{R_n}^{Near}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$

§4.6 晶体能带的对称性

1. 能带关于 k 的周期性：$E(k)=E(k+n\frac{2\pi}{a})$

波矢为：$k'=k+n\frac{2\pi}{a}$ 的布洛赫函数：$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)=e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})x}u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)$

$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)=e^{ikx}[e^{i\frac{2n\pi}{a}x}u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)]$，$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)=e^{ikx}u_k(x)=\psi_k(x)$

在波矢 k 的状态中所观察到的物理量与在波矢 $k'=k+n\frac{2\pi}{a}$ 的状态中是相同的。

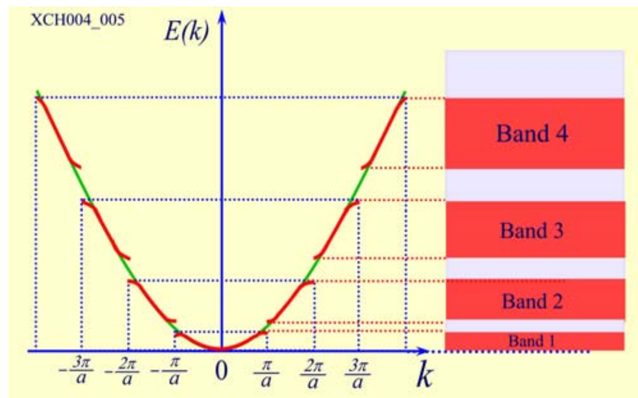
即：$E(k)=E(k+n\frac{2\pi}{a})$

三维情况中表示为：$E(\vec{k})=E(\vec{k}+\vec{G}_n)$

2. 能带的时间反演对称性

可以证明：$E(k)=E(-k)$，即能带的时间反演对称性。

3. 能带的 3 种表示图式



1) 扩展能区图式_XCH004_005

第一能带序号 $E_1(k)$：$k=-\frac{\pi}{a}\sim+\frac{\pi}{a}$

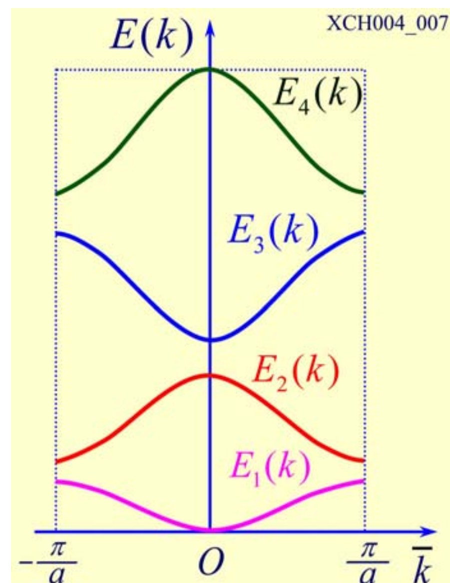
第二能带序号 $E_2(k)$：

$k=-\frac{2\pi}{a}\sim-\frac{\pi}{a}$，$+\frac{\pi}{a}\sim+\frac{2\pi}{a}$

第三能带序号 $E_3(k)$：$k=-\frac{3\pi}{a}\sim-\frac{2\pi}{a}$，$+\frac{2\pi}{a}\sim+\frac{3\pi}{a}$

第四能带序号 $E_4(k)$：$k=-\frac{4\pi}{a}\sim-\frac{3\pi}{a}$，$+\frac{3\pi}{a}\sim+\frac{4\pi}{a}$，…… 。如图所示。

2) 简约能区图式_如图 XCH004_007 所示



能量在波矢空间具有周期性：$E(k)=E(k+K_h)$，其周期为：$\frac{2\pi}{a}$。这样可以将在简约布里渊区 $(-\frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a})$ 外的波矢（称为简约波矢，用 $\bar{k}$ 来表示）通过倒格矢 $K_h=h\frac{2\pi}{a}$ 移到简约布里渊区。这样每一个能带在简约布里渊区都有各自的图像，得到所有能带在简约布里渊区的图像。

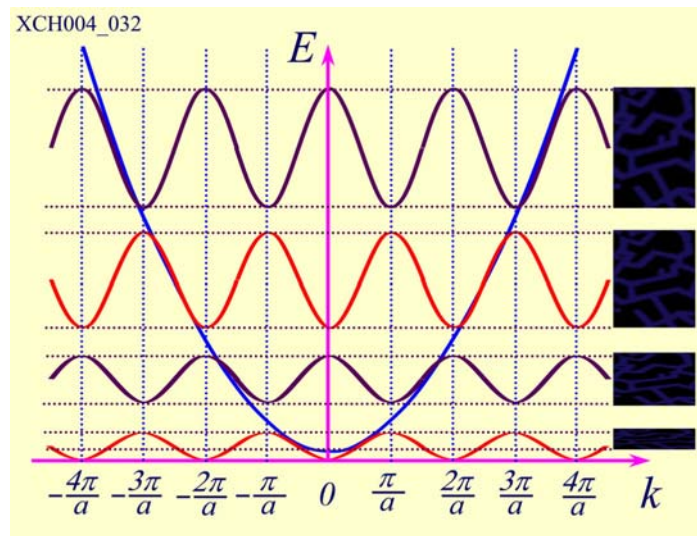
在简约布里渊区要标志一个状态需要表明：

i) 它属于哪一个能带；

ii) 它的简约波矢 $\bar{k}$ 是什么。

3) 周期能区图式

由于能量是波矢的周期性函数，所以将任意一条能量曲线通过倒格子矢量从一个布里渊区移到其它布里渊区，在每一个布里渊区画出所有能带，构成 k 空间中能量分布的完整图像，如图 XCH004_032 所示。



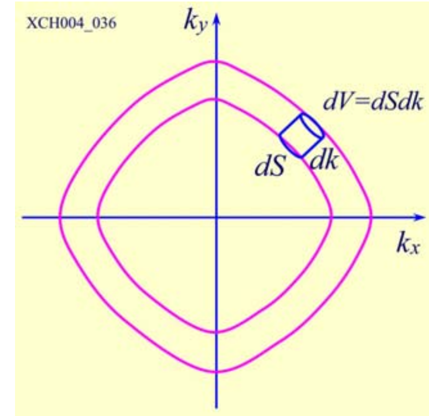
§ 4.7 能态密度和费密面

1. 能态密度函数

原子中的电子的能量是一系列分立的能级，在固体中电子的能量由一些准连续的能级形成的能带。

能量在 $E \sim E+\Delta E$ 之间的能态数目 ΔZ

能态密度函数：$N(E)=\lim\limits_{\Delta E\to 0}\dfrac{\Delta Z}{\Delta E}$



在 $\vec{k}$ 空间，根据 $E(\vec{k})=Cons$ 构成的面为等能面，如图 XCH004_036 所示。由 E and $E+\Delta E$ 围成的体积为 ΔV，状态在 $\vec{k}$ 空间是均匀分布的

其密度：$\dfrac{V}{(2\pi)^3}$ ——动量标度下的能态密度

则可以将 $E \sim E+\Delta E$ 之间的能态数目表示为：$\Delta Z=\dfrac{V}{(2\pi)^3}\int dSdk$

dk 表示两个等能面间的垂直距离，显然有：$dk\left|\nabla_k E\right|=\Delta E$

将 $dk=\dfrac{\Delta E}{\left|\nabla_k E\right|}$ 代入 $\Delta Z=\dfrac{V}{(2\pi)^3}\int dSdk$ 得到：$\Delta Z=\left(\dfrac{V}{(2\pi)^3}\int\dfrac{dS}{\left|\nabla_k E\right|}\right)\Delta E$

能态密度：$N(E)=\dfrac{V}{(2\pi)^3}\int\dfrac{dS}{\left|\nabla_k E\right|}$

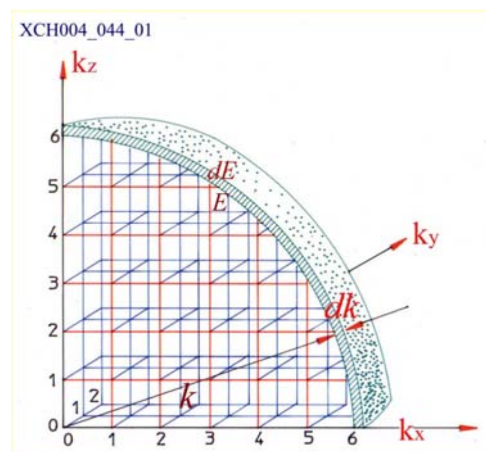
如果考虑到电子的自旋，能态密度：$N(E)=\dfrac{V}{4\pi^3}\int\dfrac{dS}{\left|\nabla_k E\right|}$

1) 自由电子的能态密度

电子的能量：$E(\vec{k})=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$，在 $\vec{k}$ 空间等能面是半径 $k=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ 的球面，如图 XCH004_044_01

在球面上 $\left|\nabla_k E\right|=\dfrac{dE}{dk}$，$\left|\nabla_k E\right|=\dfrac{\hbar^2k}{m}$，在球面上为一常数。

能态密度：$N(E)=\frac{V}{4\pi^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|}$



$$N(E)=\frac{V}{4\pi^3|\nabla_k E|}\int dS$$

$$N(E)=\frac{V}{4\pi^3}\frac{m}{\hbar^2 k}\cdot 4\pi k^2$$

将$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$代入得到：

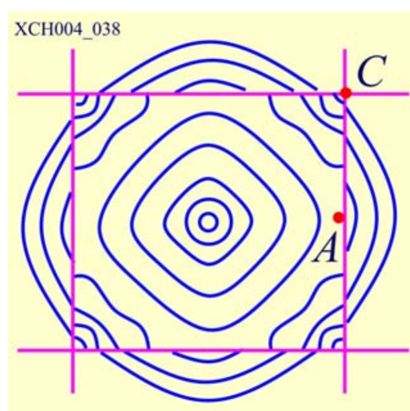
$$N(E)=\frac{2V}{(2\pi)^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}$$ ——能量标度下的能态密度

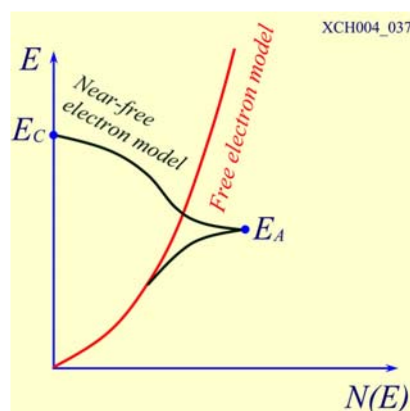
2) 近自由电子的能态密度

晶体的周期性势场对能量的影响表现在布里渊区附近。

☛ 等能面的变化

考虑第一布里渊区的等能面的情况，对于二维正方格子，波矢在接近布里渊区的 A 点时，能量受到周期性的微扰而下降，等能面将向边界凸现。在 A 点到 C 点之间，等能面不再是完整的闭合面，而是分割在各个顶点附近的曲面，如图 XCH004_038。



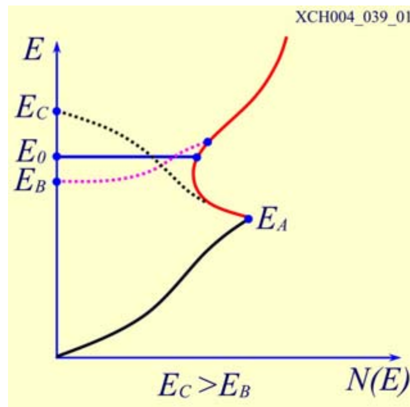


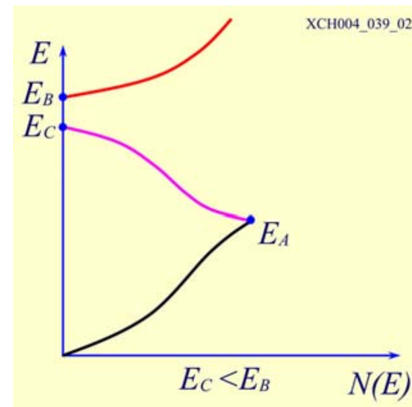
☛ 能态密度的变化

随着 k 接近布里渊区，等能面不断向边界凸现，两个等能面之间的体积不断增大，能态密度较自由电子的将显著增大。在 A 点到 C 点之间，等能面发生残缺，达到 C 点时，等能面缩成一个点，因此能态密度将不断减小直到为零。如图 XCH004_037。

☛ 第二布里渊区能态密度

在 E 越过第一布里渊区的 A 点，从 B 点开始能态密度由零迅速增大。图 XCH004_039_01 和图 XCH004_039_02 表示了能带重叠和不重叠两种情况下，能态密度的变化。





3) 紧束缚模型的电子能态密度

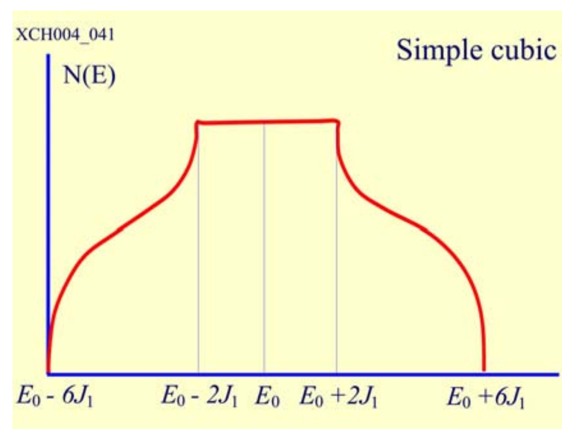
对于简单立方格子的 s 带

$$E^s(k) = E_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

☛ $k=0$ 附近，$E(k) = E_{\min} + \dfrac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ ——等能面为球面，与自由电子相似

$k_z = 0$ 截面的等能面如图 XCH004_040 所示。





随着 E 的增大，等能面与近自由电子的情况类似。

$$|\nabla_k E| = 2aJ_1\sqrt{(\sin k_x a + \sin k_y a + \sin k_z a)}$$

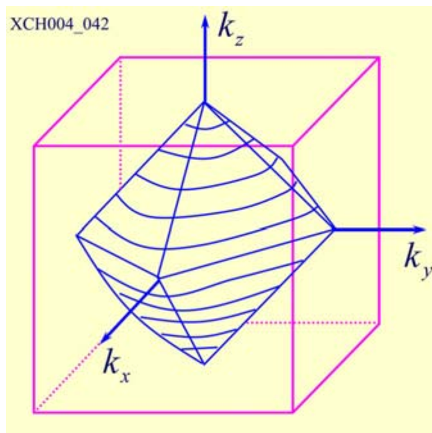
能态密度(函数曲线如图 XCH004_041 所示)：

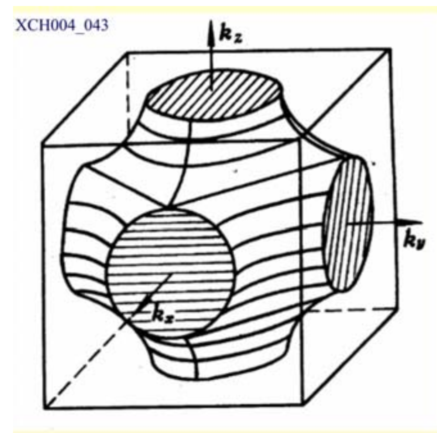
$$N(E)=\frac{V}{8\pi^3 aJ_1}\int_{等能面}\frac{dS}{\sqrt{(\sin k_x a+\sin k_y a+\sin k_z a)}}$$

带底 $E=E_0-6J_1$ 和 $E=E_0-2J_1$ 出现微商不连续的奇点 —— 等能面与布里渊区相交。

X 点 $K=(\frac{\pi}{a},0,0)$ 的能量：$E^X=E_0-2J_1$，其所在的等能面如图 XCH004_042 所示

$E=E_0$ 的等能面如图 XCH_004_043 所示。

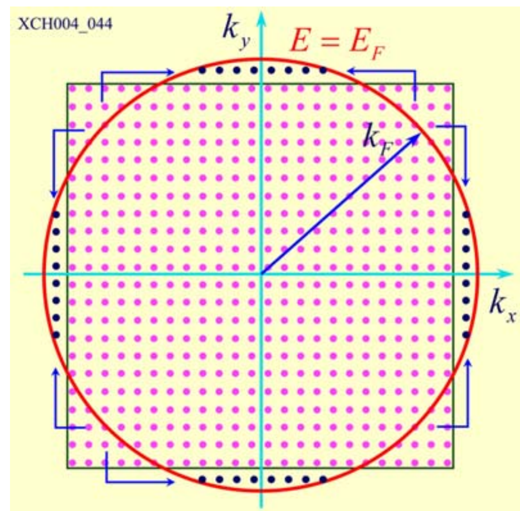




2. 费米面

1) 如果固体中有 N 个自由电子，按照泡利原理它们基态是由 N 个电子由低到高填充的 N 个量子态。

电子的能级：$E(\vec{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$



则 N 个电子在 $\vec{k}$ 空间填充一个半径为 k_F 的球，球内包含 N 个状态数：$N=2\times\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4}{3}\pi k_F^3$

球的半径：$k_F=2\pi(\frac{3}{8\pi})^{1/3}(\frac{N}{V})^{1/3}$，$k_F=2\pi(\frac{3n}{8\pi})^{1/3}$

☛ 费米波矢、费米动量、费米速度和费米温度

费米球：在波矢空间以 $k_F=\frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$ 为半径做出的球面，如图 XHC004_044 所示。

费米能量：$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

费米球半径：$k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$

费米动量：$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$，$p_F = \sqrt{2mE_F}$

费米速度：$\vec{v}_F = \frac{\vec{p}_F}{m}$

费米温度：$E_F = k_B T_F$，$T_F = \frac{E_F}{k_B}$

自由电子球半径 r_s：$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3$，$r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$

简单计算可以得到：$k_F = 2\pi(\frac{3n}{8\pi})^{1/3}$，$k_F = \frac{1.92}{r_s}$

$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{4.20}{r_s / a_0} \times 10^6 \ m/s$ —— 氢原子基态玻尔半径：$a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \ m$

$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$，$E_F = \frac{51.1\, eV}{(r_s / a_0)^2}$ —— $1.5eV \sim 10eV$

2) 晶体中的电子

满带：电子占据了一个能带中所有的状态，称该能带为满带。

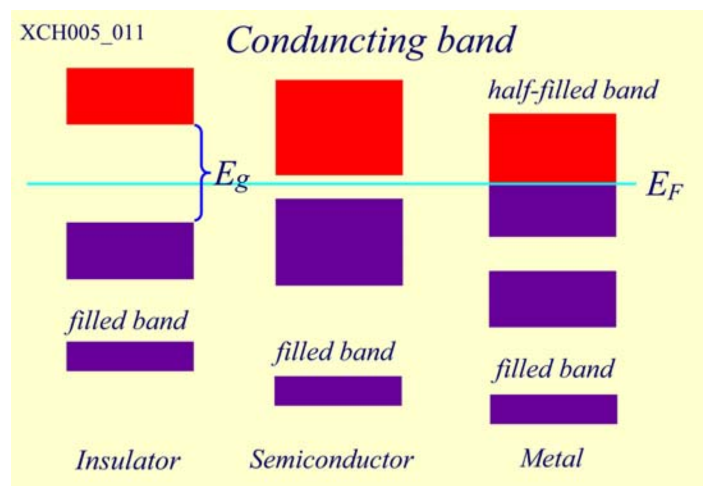
空带：没有任何电子占据（填充）的能带，称为空带；

导带：一个能带中所有的状态没有被电子占满，即不满带，或说最下面的一个空带；

价带：导带以下的第一个满带，或者最上面的一个满带；

禁带：两个能带之间，不允许存在的能级宽度，称为禁带，或带隙。

单电子的能级由于周期性势场的影响而形成一系列的准连续的能带，N 个电子填充这些能带中最低的 N 个状态。



对于半导体和绝缘体

电子刚好填满最低的一系列能带，形成满带（价带），导带（最下面的空带）中没有电子。对于半导体禁带（带隙）的宽度较小: ~1 eV。如图 XCH005_011 所示。

—— 对于绝缘体禁带（带隙）的宽度较宽: ~10 eV。

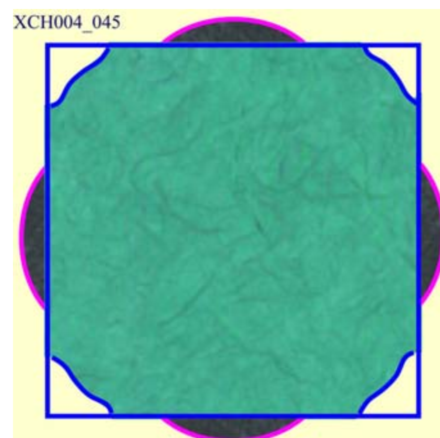
对于金属

电子除了填满一系列的能带形成满带，还部分填充了其它能带形成导带。

在这种情况下，电子填充的最高能级为费密能级，位于一个或几个能带范围内，因此在不同的能带中，在 k 空间形成不同的费密面。

对于碱金属，具有体心立方格子，每个原胞内有一个原子，由 N 个原子构成的晶体，各满层电子的能级相应地分成 2N 个量子态的能带，内层电子刚好填满了相应的能带。

—— 例如 $n=2$ 的能级，原子的量子态数为 8，电子填充数为 8 个。形成晶体后相应的能带 2s（1 个）、2p（3 个），共 4 个能带，每个能带所容许的量子态 2N，共有 8N 个量子态。因此刚好可以填充 8N 个电子。



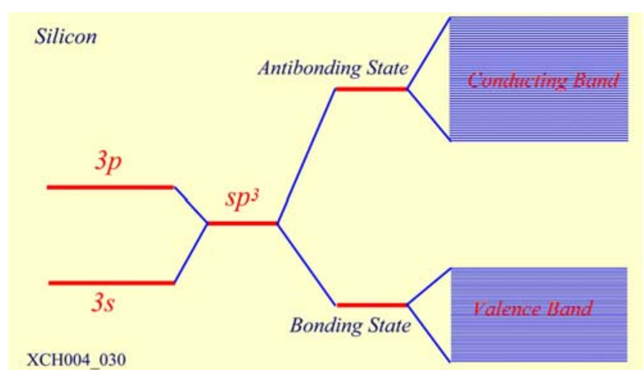
对于 ns 态所对应的能带可以填充 2N 电子，N 个原子只有 N 个自由电子。因此只填充了半个能带而形成导带。所以碱金属为典型的金属导体，对应的费米面没有与布里渊区界面相交，因而费米面接近球面。

对于二价碱土金属，最外层有 2 个 s 态电子，似乎刚好填充满和 s 相应的能带。但由于与 s 对应的能带和上面的能带发生重叠，2N 个尚未填充满与 s 态对应的能带，就开始填充上面的能带，形成两个能带都是部分填充，因此碱土金属为金属导体。

如图 XHC004_045 所示。第一布里渊区中的状态尚未填满，第二布里渊区已填充电子，此时的费米面由两部分构成。

具有金刚石结构的 IVB 族元素 C、Si 和 Ge 电子的填充

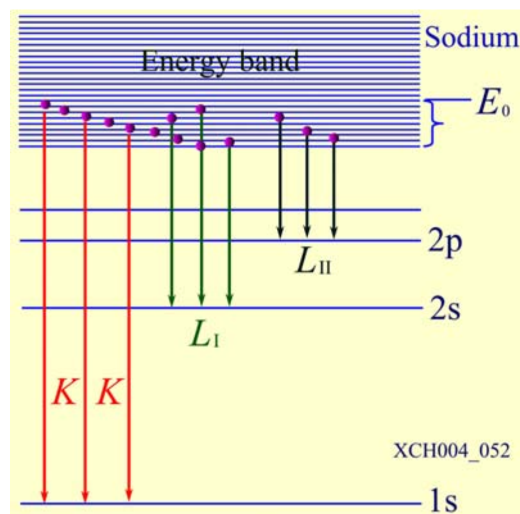
IVB 原子外层有 4 个电子，形成晶体后成键态对应 4 个能带在下面，反键态对应 4 个能带在上面。每个能带可容纳 2N 个电子，成键态的 4 个能带刚好可以容纳 8N 电子。在金刚石结构晶体中，每个原胞有两个原子，共 8 个电子。所以晶体中的 8N 个电子全部填充在成键态的 4 个能带中形成满带，反键态则是导带(空带)。Si 和 Ge 为半导体，金刚石为绝缘体。如图 XHC004_030 所示。



—— 能态密度的实验结果

用 X 射线可以将原子内层的电子激发，因而产生空的内层能级，当外层电子（导带中的电子）跃迁填充内层能级时发射出 X 射线光子。

如图 XCH004_052 所示，用 X 射线将 Na 原子的内层电子激发产生诸如 1s、2s 和 3p 等空的内层能级。



—— K 表示导带中的电子到 1s 能级的跃迁

—— L_I表示导带中的电子到 2s能级的跃迁

—— L_{II}表示导带中的电子到 2p能级的跃迁

—— L_{III}表示导带中的电子到 3s能级的跃迁

因为导带中电子能量从带底能量到最高能量 E_0，各种能量的电子均可发生跃迁产生不同能量的 X 光子，所以发射出 X 光子能量形成一个连续能量谱。发射的 X 光子能量可以通过实验测得。

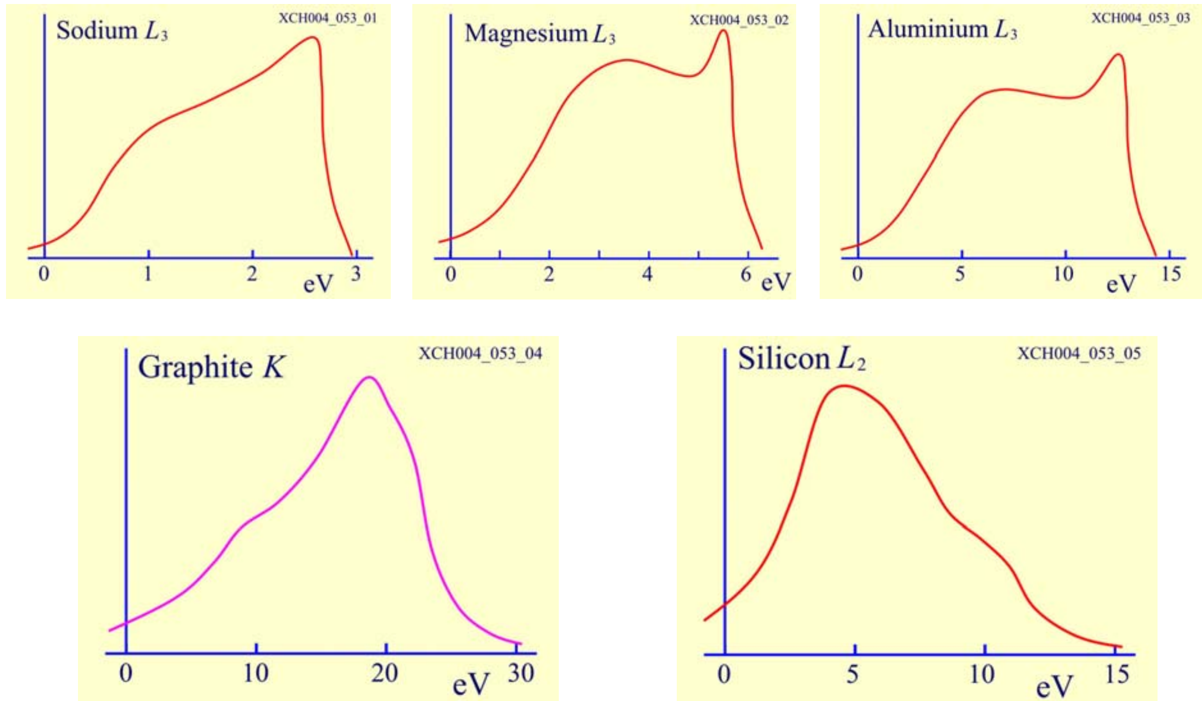
X 光子发射强度决定于：（能态密度）×（发射几率）

—— 根据不同固体的 X 光子发射谱可以获知能态密度的信息

—— 图 XCH004_053_01~05 是金属 Na、Mg、Al 和非金属金刚石、硅的实验结果。

—— 在低能量区域

金属 Na、Mg、Al 和非金属金刚石、硅的 X 光子发射能量逐渐上升的 —— 反映了电子的能量从带底逐渐增大，其能态密度逐渐增大的规律。



—— 在高能量的一端

金属 Na、Mg、Al 的 X 光子发射谱陡然下降 —— 反映了导带未被电子填充满，最高能量的电子对应的能态密度最大。

非金属金刚石、硅的 X 光子发射谱逐渐下降 —— 反映了电子填充了导带中所有的状态，即满带。而在满带顶对应的布里渊区附近，电子的能态密度逐渐降为零。

§ 4.8 表面电子态

从理想表面模型出发，研究考察晶体表面对电子能量本征态的影响。

假设晶体表面位于 $z=0$ 处，有 $V(z)=\begin{cases} V(z) & z<0 \ \ Crystal \\ V_0 & z>0 \ \ Vaccum \end{cases}$

电子在晶体内部的能量 $E<V_0$，在界面 $z=0$ 电子波函数和一阶微分连续。

—— 考虑一维晶体的情形

电子波动方程 $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi}{dz^2}+V(z)\psi=E\psi$

$z>0$ 电子波函数：$\psi=ae^{-\alpha z}$，$\alpha=\sqrt{\dfrac{2m}{\hbar}(V_0-E)}$

$z<0$ 区域，采用近自由电子近似

电子零级波函数：$\psi_k^0(z)=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikz}$，能量本征值：$E_k^0=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$

在布里渊区边界：$k=\dfrac{n\pi}{a}$，能量发生中断，而不连续。

在第一布里渊区边界附近：$k=\dfrac{\pi}{a}+\varepsilon$，$k'=k-\dfrac{2\pi}{a}=-\dfrac{\pi}{a}+\varepsilon$

电子的波函数：$\psi_k(z)=ae^{i(\frac{\pi}{a}+\varepsilon)z}+be^{-i(\frac{\pi}{a}-\varepsilon)z}$

或电子的波函数表示为：$\psi(x)=a\psi_k^0+b\psi_{k'}^0$

将波函数代入薛定谔方程：$H_0\psi(z)+H'\psi(z)=E\psi(z)$

其中：$H_0=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dz^2}$，$H'=V(z)-\overline{V}=\Delta\overline{V}$

考虑到：$(H_0+\bar{V})\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0$
$(H_0+\bar{V})\psi_{k'}^0 = E_{k'}^0\psi_{k'}^0$

得到：$a(E_k^0 - E + \Delta V)\psi_k^0 + b(E_{k'}^0 - E + \Delta V)\psi_{k'}^0 = 0$

分别以ψ_k^0*或$\psi_{k'}^0$*从左边乘上方程，对 z 积分，并利用：$<k|\Delta V|k> = <k'|\Delta V|k'> = 0$

得到两个线性代数方程：$\begin{matrix}(E_k^0 - E)a + V_1 b = 0 \\ V_1 a + (E_{k'}^0 - E)b = 0\end{matrix}$ —— $V_1 = \int_V \psi_{k'}^0 * V(z)\psi_k^0 * dz$

a, b 有非零解，系数行列式满足：$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_1 \\ V_1 & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$

解得 $E = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a}+\varepsilon)^2 + |V_1|(-\nu \pm \sqrt{\nu^2+1}) + \bar{V}$ —— $\nu = \frac{\hbar^2\pi\varepsilon}{ma|V_1|}$

将 $E = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a}+\varepsilon)^2 + |V_1|(-\nu \pm \sqrt{\nu^2+1}) + \bar{V}$ 代入 $\begin{matrix}(E_k^0 - E)a + V_1 b = 0 \\ V_1 a + (E_{k'}^0 - E)b = 0\end{matrix}$

得到a/b的值，将其代入$\psi_k(z) = ae^{i(\frac{\pi}{a}+\varepsilon)z} + be^{-i(\frac{\pi}{a}-\varepsilon)z}$

得到 $\psi_k(z) = b[\exp(i\frac{\pi}{a}z) + \frac{|V_1|}{V}(-\nu \pm \sqrt{\nu^2+1})\exp(-i\frac{\pi}{a}z)]\exp(i\varepsilon z)$

对于 ε 为实数：$\psi_k(z) = b[\exp(i\frac{\pi}{a}z) + \frac{|V_1|}{V}(-\nu \pm \sqrt{\nu^2+1})\exp(-i\frac{\pi}{a}z)]\exp(i\varepsilon z)$就是晶体中电子的波函数。

在$z=0$的界面上：晶体界面内的波函数和界面外的波函数$\psi = ae^{-\alpha z}$总是满足匹配。

—— 在半无限长晶体内部的能带保持不变

在$z<0$，如果 ε 为复数 —— $\varepsilon = -iq$，q为正数

令：$\nu = \frac{\hbar^2\pi\varepsilon}{ma|V_1|} = -i\frac{\hbar^2\pi q}{ma|V_1|} = -i\sin(2\delta)$

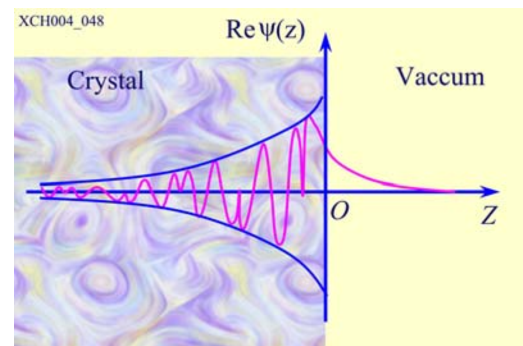
$z<0$ 的波函数 $\psi_k(z)=c\{\exp[i(\frac{\pi}{a}z\pm\delta)]+\frac{|V_1|}{V}\exp[-i(\frac{\pi}{a}z\pm\delta)]\}\exp(qz)$

相应的能量 $E=\frac{\hbar^2}{2m}[(\frac{\pi}{a})^2-q^2]\pm|V_1|[1-(\frac{\hbar^2\pi q}{ma|V_1|})^2]^{1/2}+\overline{V}$

根据波函数和波函数一阶微分连续条件：

由 $\begin{cases}\psi_k(z)=c\{\exp[i(\frac{\pi}{a}z\pm\delta)]\pm\frac{|V_1|}{V}\exp[-i(\frac{\pi}{a}z\pm\delta)]\}\exp(qz)\\ \psi=ae^{-\alpha z}\end{cases}$ 确定 a/c 和 q 值

再将 q 值带回能量表达式得到相应的能量。



所以对于半无限晶体，当 k 为实数，晶体内部能带与一般晶体的情况一样，当 k 为虚数，波函数在晶体内部是衰减的，能量本征值位于能隙之中，在这些解中有一个可以与真空区域的波函数相匹配，表明在表面内附近很窄的区域中有一个电子态，称为表面态。界面内外的波函数如图 XCH004_048 所示。

§4.9 无序系统中的电子态

第五章 晶体中电子在电场和磁场中的运动

▲ 问题的提出

晶体中的电子在外加场的作用下，外场可以是电场、磁场、掺入杂质势场等，如何描述电子的运动？

如果外场与晶体的势场相比弱许多，可以用电子在晶体周期性势场中的本征态为基础进行讨论。

▲ 方法一 —— 求解在外加势场时电子的薛定谔方程 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + U]\psi = E\psi$

▲ 方法二 —— 在满足一定条件下将电子的运动近似当作经典粒子来处理，这样可以很方便地讨论均匀电磁场中各种电导效应以及一般晶体中输运过程问题。

本节介绍电子在晶体中准经典运动的一些基本概念和规律。

§ 5.1 准经典运动

1. 波包和电子速度

波包—— 在量子力学中，对任意有经典类比的力学系统，如果对一个态的经典描述近似成立，则在量子力学中这个态就由一个波包代表。

根据量子力学测不准原理，粒子的坐标和动量不能同时有确定的值。

—— 粒子空间分布在 $\vec{r}_0$ 附近的 $\Delta\vec{r}$ 范围内，动量取值为 $\hbar\vec{k}_0$ 附近 $\hbar\Delta\vec{k}$ 的范围内，构成了粒子的波包。

—— 波包中心 $\vec{r}_0$ 为粒子的中心，中心的动量 $\hbar\vec{k}_0$ 称为粒子的动量。

▲ 波包的波函数

晶体中的波包由布洛赫波组成，布洛赫波：$\psi_{k'}(\vec{r},t) = e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r} - \frac{E(k')}{\hbar}t)} u_{k'}(\vec{r})$

—— 为得到以量子态 $\vec{k}_0$ 为中心的波包，$\vec{k}' = \vec{k}_0 + \vec{k}$ —— 其中 $\vec{k}$ 必须很小

势场周期性函数近似表示为：$u_{k'}(\vec{r}) \approx u_{k_0}(\vec{r})$

将能量 $E(\vec{k}')$ 按泰勒级数展开：$E(\vec{k}') \cong E(\vec{k}_0) + \vec{k}\cdot(\nabla_k E)_{k_0}$

$\vec{k}$ 的取值范围：$-\frac{\Delta}{2} \le \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{Bmatrix} \le \frac{\Delta}{2}$

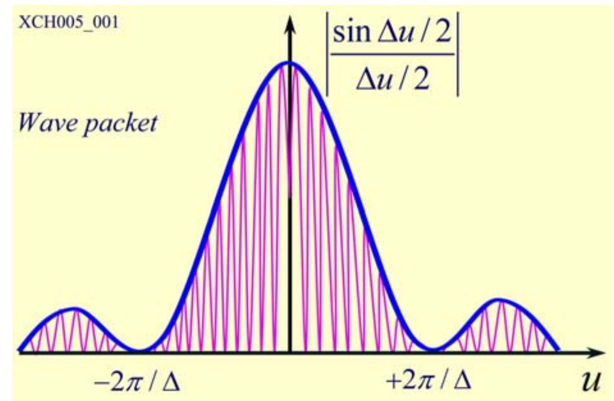
波包函数：$\psi(\vec{r},t) = \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_x \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_y \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_z e^{i[(\vec{k}_0+\vec{k})\cdot\vec{r} - \frac{E(\vec{k}_0+\vec{k})}{\hbar}t)} u_{\vec{k}_0+\vec{k}}(\vec{r})$

$$\psi(\vec{r},t) \cong u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0\cdot\vec{r} - \frac{E(\vec{k}_0)}{\hbar}t]} \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_x \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_y \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_z e^{i\vec{k}\cdot[\vec{r} - \frac{(\nabla_k E)_{k_0}}{\hbar}t]}$$

电子的概率密度分布函数：$|\psi(\vec{r},t)|^2 = |u_{\vec{k}_0}(\vec{r})|^2 \left| \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_x \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_y \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dk_z e^{i\vec{k}\cdot[\vec{r} - \frac{(\nabla_k E)_{k_0}}{\hbar}t]} \right|^2$

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 = |u_{\vec{k}_0}(\vec{r})|^2 \left|\frac{\sin \Delta u/2}{\Delta u/2}\right|^2 \left|\frac{\sin \Delta v/2}{\Delta v/2}\right|^2 \left|\frac{\sin \Delta w/2}{\Delta w/2}\right|^2 \Delta^6 \quad \text{—— 其中} \begin{cases} u = x - \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_x})_{k_0} t \\ v = y - \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_y})_{k_0} t \\ w = z - \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_z})_{k_0} t \end{cases}$$

$\left|\frac{\sin \Delta u/2}{\Delta u/2}\right| \sim u$ 的曲线如图 XCH005_001 所示



波包的限度：$u = \frac{2\pi}{\Delta}$

当 $u = v = w = 0$ 时：$|\psi(\vec{r},t)|^2 = |u_{\vec{k}_0}(\vec{r})|^2 \Delta^6$

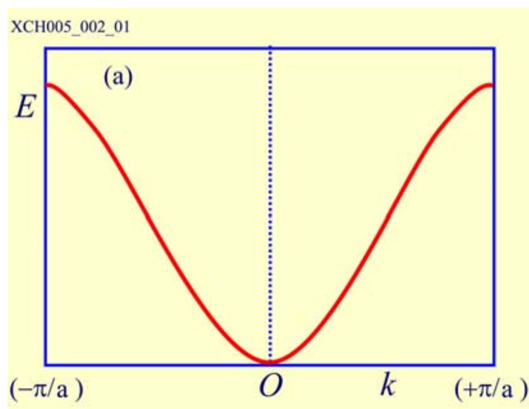
波包中心：$\begin{cases} x_0 = \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_x})_{k_0} t \\ y_0 = \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_y})_{k_0} t, \quad \vec{r}_0 = \frac{1}{\hbar}\cdot(\nabla_k E)_{k_0} t \\ z_0 = \frac{1}{\hbar}(\frac{\partial E}{\partial k_z})_{k_0} t \end{cases}$

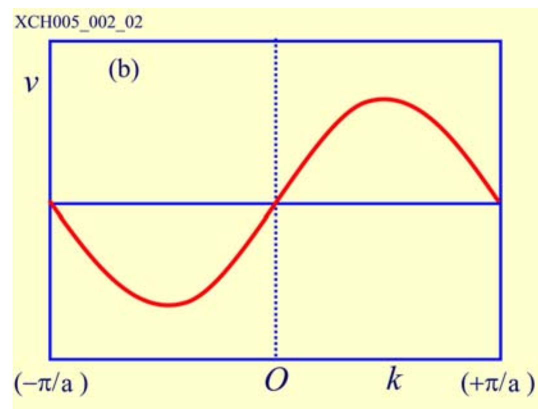
如果将波包看成一个准粒子，则粒子的速度：$\vec{v}_{\vec{k}_0} = \frac{1}{\hbar}(\nabla_k E)_{k_0}$

因为k很小：$-\frac{\Delta}{2}\le\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_z\end{Bmatrix}\le\frac{\Delta}{2}$，在第一布里渊区$(-\frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a})$

有：$\Delta<<\frac{2\pi}{a}$，即$\frac{2\pi}{\Delta}>>a$，波包远远大于原胞。在这一个限度里才能将电子看作是准经典粒子。

在一维近自由电子近似模型中，在能带底和能带顶：$\frac{dE}{dk}=0$，电子的速度为零；在能带$\frac{d^2E}{dk^2}=0$处，电子的速度最大，速度和能量的变化结果与自由电子的是不同的。如图 XCH005_002 所示。





2. 在外力作用下状态的变化和准动量

外场力$\vec{F}$对电子作功：$dE=\vec{F}\cdot\vec{v}_k dt$

电子能量的增量$dE=d\vec{k}\cdot\nabla_k E$，$\vec{v}_k=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$，$\nabla_k E=\hbar\vec{v}_k$，$dE=d\vec{k}\cdot\hbar\vec{v}_k$

根据功能原理：$\vec{F}\cdot\vec{v}_k dt=d\vec{k}\cdot\hbar\vec{v}_k$，$(\hbar\frac{d\vec{k}}{dt}-\vec{F})\cdot\vec{v}_k=0$，可以证明：$\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\vec{F}$

将$\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\vec{F}$与$\frac{d(m\vec{v})}{dt}=\vec{F}$比较，$\hbar\vec{k}$具有动量的性质 —— 准动量

3. 加速度和有效质量

电子状态变化基本公式：$\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\vec{F}$

电子的速度：$\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

电子的速度分量：$v_\alpha = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\alpha}$

电子的加速度分量：$\frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\alpha})$

$$\frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{1}{\hbar}\sum_\beta \frac{dk_\beta}{dt}\frac{\partial}{\partial k_\beta}(\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_\alpha})$$

将$\frac{d(\hbar k_\beta)}{dt} = F_\beta$代入得到：$\frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta F_\beta \frac{\partial^2}{\partial k_\beta \partial k_\alpha}E(\vec{k})$

将加速度分量用矩阵来表示：$\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$

与牛顿定律比较：$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{m}\vec{F}$

电子的倒有效质量：$\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$

如果将k_x, k_y, k_z选在张量主轴方向上，有 $\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$

此时有效质量张量：$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar^2 / \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 / \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$

此时 $\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \dfrac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$ 表示为：$\begin{cases} m_x^* \dot{v}_x = F_x \\ m_y^* \dot{v}_y = F_y \\ m_z^* \dot{v}_z = F_z \end{cases}$

有效张量是一个张量，m_x^*, m_y^*, m_z^*一般不相等，因此加速度和外力方向可以不同。

▲ 有效质量的特点

在紧束缚近似下，讨论简单立方格子 s 能带的有效质量

$$E^s(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

可以验证：k_x, k_y, k_z 在张量主轴方向上，即有 $\dfrac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} \neq 0, & \alpha = \beta \\ = 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$

$$m_x^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_x a)^{-1}$$

有效质量：$m_y^* = \hbar^2 / \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} = \dfrac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_y a)^{-1}$ —— 有效是波矢的函数

$$m_z^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_z a)^{-1}$$

在能带底部：$\vec{k} = (0, 0, 0)$，有效质量 $m_x^* = m_y^* = m_z^* = \dfrac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$

有效质量张量约化为一个标量：$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$，或 $m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$

在能带顶部：$\vec{k} = (\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a})$，有效质量 $m_x^* = m_y^* = m_z^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0$

在 $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 布里渊区侧面中心的 X 点，有效质量 $m_x^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$，$m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$

有效质量张量：$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

晶体中的共有化电子的有效质量一般是一个张量，是波矢的函数。在一个能带底部附近，有效质量总是正的，在能带顶部附近，有效质量总是负的。

在这个能带的顶部有一个质量为 m^*（为负）的电子。

有效质量 m^* 为什么为负？自由电子的运动仅仅是在外场作用下受力的运动，而在晶体中电子运动即受外力，又受晶体周期性势场力作用的运动。在 $E_+(\delta k) = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m}(1 + \frac{2\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}}{|V_n|})\delta k^2$ 中，将周期性势场力的作用归并到晶体中电子的质量中去了，所以 $m^* \neq m$。

电子在晶体中运动，通过与原子散射而交换动量。如果电子从晶格获得的动量大于付出给晶格的，则 $m^* > 0$；如果电子从晶格获得的动量小于付出给晶格的动量，则 $m^* < 0$。

—— 晶体中电子的动量形式 $\hbar\vec{k}$，布洛赫波不是动量的本征态，而且 $\hbar\vec{k}$ 也不是动量算符的本征值

—— 称 $\hbar\vec{k}$ 为赝动量（准动量）

—— 在处理晶体中电子的输运问题，引入电子的有效质量和赝动量对于处理问题会带来很大方便。

§5.2 恒定电场作用下电子的运动

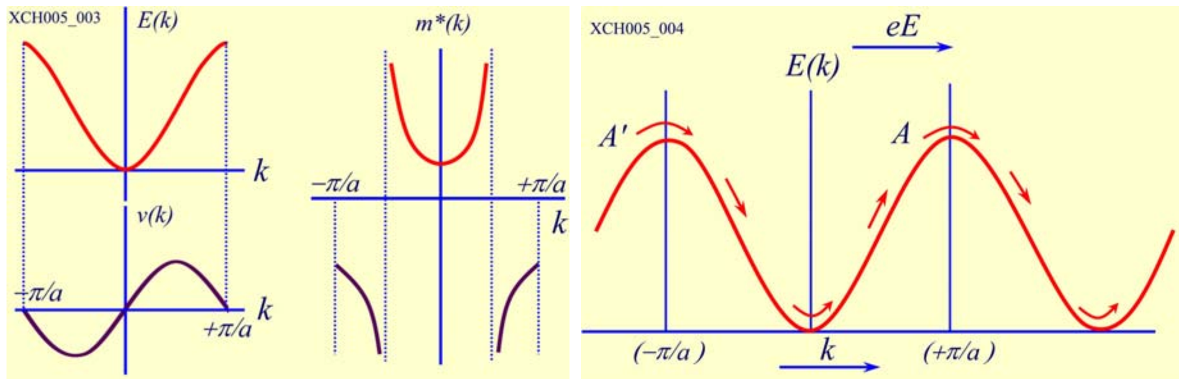
一维紧束缚近似下，晶体中电子在恒定电场作用下的运动规律

一维紧束缚近似下：$E^i(k)=\varepsilon_i-J_0-2J_1\cos ka$ —— 第 i 个能带

电子的速度：$v(k)=\frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}$，$v(k)=\frac{2J_1 a}{\hbar}\sin ka$

有效质量：$m^*(k)=\hbar^2(\frac{d^2E}{dk^2})^{-1}$ —— $m^*(k)=\hbar^2(2J_1a^2\cos ka)^{-1}$

简约布里渊区能带、电子的速度和有效质量的图示如图 XCH005_003 所示。



在能带底部 $k=0$ 和能带顶部 $k=\pm\frac{\pi}{a}$ 速度为零。

在能带底部 $k=0$：有效质量为正：$m^*(k)=\frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$

在能带顶部 $k=\pm\frac{\pi}{a}$：有效质量为负：$m^*(k)=-\frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$

—— 在外加电场作用下电子的运动

设电场力 $F=-qE$ （E 沿 k 的负方向）沿 k 轴的正方向

根据 $\frac{\hbar dk}{dt}=F$ ——电子在 k 空间做匀速运动。

从 $E^i(k)=\varepsilon_i-J_0-2J_1\cos ka$ 可以看到电子的运动永远保持在同一个能带内，能量为周期性变化。

k 空间电子的运动用扩展布里渊区表示，如图 XCH005_004 所示。

k 空间电子的运动用简约（约化）布里渊区表示：电子运动到布里渊区边界$k=\frac{\pi}{a}$，由于$k=\frac{\pi}{a}$与$k=-\frac{\pi}{a}$相差倒格矢$k=\frac{2\pi}{a}$，代表同一状态，所以电子从布里渊区边界$k=\frac{\pi}{a}$移动出去，同时从$k=-\frac{\pi}{a}$移动进来，电子在 k 空间做循环运动。

▲ 速度随时间的振荡

从电子的速度$v(k)=\frac{2J_1 a}{\hbar}\sin ka$可以看出，在 k 空间电子做循环运动，速度随时间做振荡变化。

因为$\frac{\hbar dk}{dt}=F$，$k=\frac{1}{\hbar}Ft$，$v(k)=\frac{2J_1 a}{\hbar}\sin a\frac{1}{\hbar}Ft$

假设$t=0$时电子在能带底部$k=0$，$m^*>0$，外力作用使电子加速，速度$v(k)$增大；

到达$k=\frac{\pi}{2a}$时，$m^*(k)=\hbar^2(2J_1a^2\cos ka)^{-1}$，$m^*(k)\Rightarrow\infty$，　$v(k)=\frac{2J_1 a}{\hbar}$ ——最大

当$k>\frac{\pi}{2a}$时，$m^*(k)<0$，$v(k)<\frac{2J_1 a}{\hbar}$ —— 电子做减速运动

直到$k=\frac{\pi}{a}$时：$m^*(k)=-\frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$，$v(k)=0$ —— 到达能带顶部

由于$m^*(k)=-\frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$，外力作用使电子的速度$v(k)<0$

在$k=-\frac{\pi}{a}\sim-\frac{\pi}{2a}$范围内，$|v(k)|$不断增大，直到$k=-\frac{\pi}{2a}$，$v(k)=-\frac{2J_1 a}{\hbar}$，$m^*(k)\Rightarrow\infty$

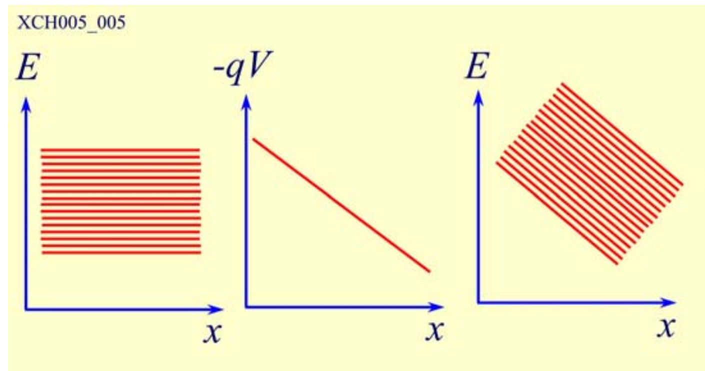
在$k=-\frac{\pi}{2a}\sim 0$范围内，$m^*(k)>0$，$|v(k)|$不断减小，直到$k=0$，$v(k)=0$

▲ 电子运动在实空间中的描述

电子速度的振荡意味着电子在实空间中运动的振荡。

▲ 能带的倾斜

外电场对电子能量本征值附加的能量：

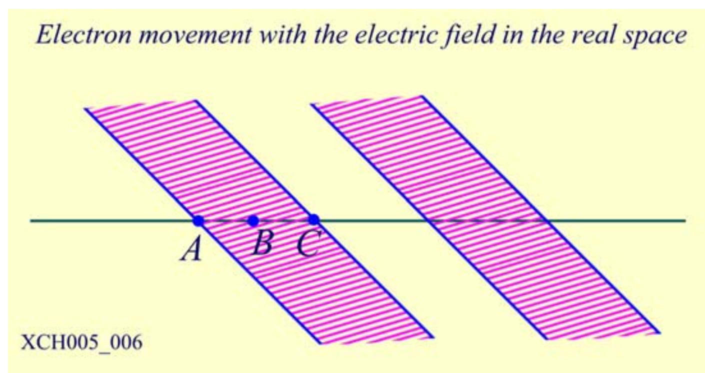


$\Delta E = -qV$ （E 沿 − x 方向）

$V = Ex$， $\Delta E = -qEx$

如图 XCH005_005 所示。

▲ 电子运动的振荡

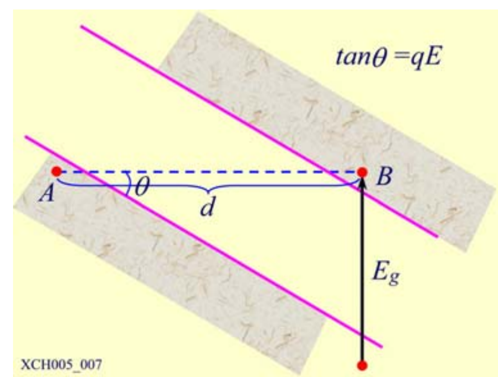


$t = 0$ 电子由较低能带的带底 A 点经过 B 点到达 C 点，对应于电子从 $k = 0$ 到 $k = \frac{\pi}{a}$ 的运动。在 C 点电子遇到带隙，相对于存在一个位垒，电子将被全部反射回来，电子由 C 点经过 B 点回到 A 点，对应于电子从 $k = -\frac{\pi}{a}$ 到 $k = 0$ 的运动。图 XCH005_006 表示了两个能带的情形中，电子在实空间的运动振荡。

—— 电子在运动的过程中，由于受到声子、杂质和缺陷的散射（碰撞），相邻两次散射之间的平均之间间隔为电子的平均自由运动时间：τ。如果 τ 很小，电子来不及完成振荡运动就背散射破坏了。

—— 观察电子运动振荡的条件：$\omega\tau >> 1$， ω 振荡圆频率

k 空间电子的振荡圆频率：$\omega = \frac{2\pi}{T}$ —— $T = \frac{(2\pi / a)}{v(k)}$



k 空间电子的速率：$v(k) = \frac{dk}{dt} = qE / \hbar$

振荡圆频率：$\omega = 2\pi(\frac{2\pi / a}{qE / \hbar})^{-1}$

如果 $a \approx 0.3\, nm$， $\tau \approx 10^{-13}\, s$， 则 $E > 2 \times 10^{7}\ V / m$

对于 $E = 2 \times 10^{7}\ V / m$ ：在金属中无法实现，对于绝缘体早已被击穿。因此很难观察到电子的振荡，在 k 空间电子只是发生了一个小位移，而无法实现振荡。

—— 按照量子理论，电子可以发生势垒贯穿效应，即隧道效应。

—— 穿透位垒的几率取决于位垒的高度和宽度，如图 XCH005_007 所示。

位垒的宽度 $d=\frac{E_g}{qE}$ —— E_g 是带隙宽度

穿透几率 $\propto E\exp[-\frac{\pi^2\sqrt{2mE_g}}{\hbar}(\frac{E_g}{qE})]$

隧道效应 —— 当电场足够强时，如果下面的能带被电子填充满，或者接近填充满，上面的能带是空带可以接纳电子，此时电子有一定的几率从价带穿透带隙进入导带。

§5.3 导体、绝缘体和半导体的能带论解释

▲ 问题的提出：所有固体都包含大量的电子，但电子的导电性却相差非常大。

导体的电阻率：$\rho \sim 10^{-6}\ \Omega \cdot cm$

半导体的电阻率：$\rho \sim 10^{-2} - 10^{9}\ \Omega \cdot cm$

绝缘体的电阻率：$\rho \sim 10^{14} - 10^{22}\ \Omega \cdot cm$

对于一些金属，特鲁特关于导电电子数等于原子的价电子数的假设是相当成功，但对于其它一些固体却不是这样。导体、半导体和绝缘体的区别在哪里？电子的能带理论给予很好的解释。

1. 满带中的电子对导电的贡献

能带中电子的能量是波矢 $\vec{k}$ 的偶函数：$E_n(\vec{k}) = E_s(-\vec{k})$

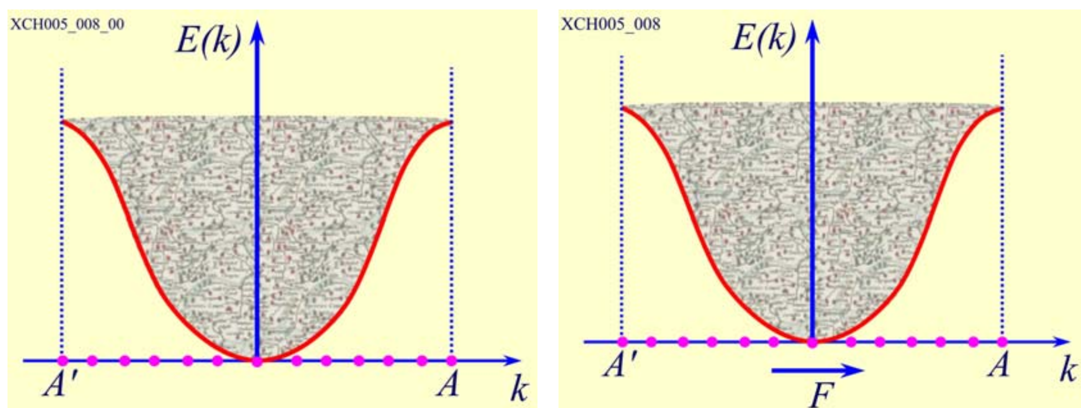
波矢为 $\vec{k}$ 的电子的速度：$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

波矢为 $-\vec{k}$ 的电子的速度：$\vec{v}(-\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{-k} E$，$\vec{v}(\vec{k}) = -\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

$\vec{v}(\vec{k}) = -\vec{v}(-\vec{k})$ —— 波矢为 $\vec{k}$ 的状态和波矢为 $-\vec{k}$ 的状态中电子的速度大小相等、方向相反。

1) 在无外场时：波矢为 $\vec{k}$ 的状态和波矢为 $-\vec{k}$ 的状态中电子的速度大小相等、方向相反，每个电子产生的电流：$-q\vec{v}$，对电流的贡献相互抵消。

在热平衡状态下，电子占据波矢为 $\vec{k}$ 的状态和占据波矢为 $-\vec{k}$ 的状态的几率相等。所以晶体中的满带在无外场作用时，不会产生电流。如图 XCH005_008_00 所示。



2) 在有外场 E 作用时

电子受到的作用力：$\vec{F}=-q\vec{E}$

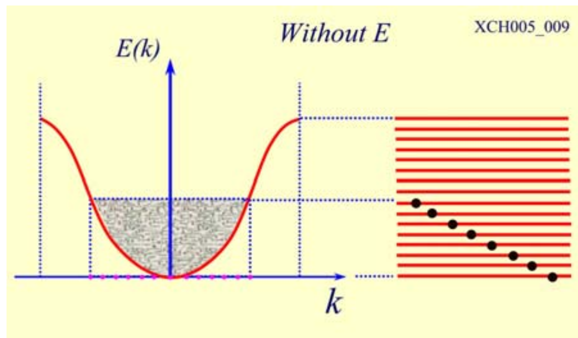
电子动量的变化：$\dfrac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\vec{F}$，$\dfrac{d\vec{k}}{dt}=\dfrac{1}{\hbar}\vec{F}$

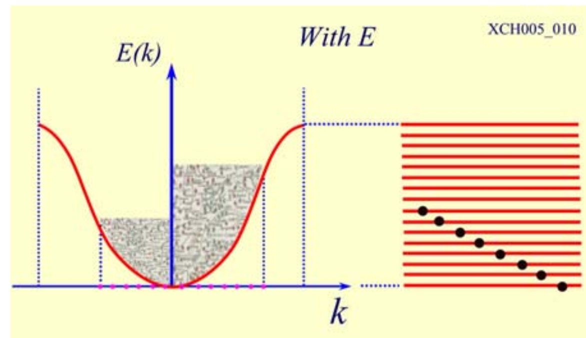
—— 有外场时，所有的电子状态以相同的速度沿着电场的反方向运动。在满带的情形中，电子的运动不改变布里渊区中电子的分布。所以在有外场作用的情形时，满带中的电子不产生宏观的电流。如图 XCH005_008 所示。

2. 导带中的电子对导电的贡献

1) 无外场存在时：虽然只有部分状态被电子填充，但是波矢为 $\vec{k}$ 的状态和波矢为 $-\vec{k}$ 的状态中电子的速度大小相等、方向相反，对电流的贡献相互抵消。在热平衡状态下，电子占据波矢为 $\vec{k}$ 的状态和占据波矢为 $-\vec{k}$ 的状态的几率相等。

—— 晶体导带中的电子在无外场作用时，不产生电流。如图 XCH005_009 所示。





2) 在有外场 E 作用时：

导带中部分状态被电子填充，外加电场的作用使布里渊区的状态分布发生变化。

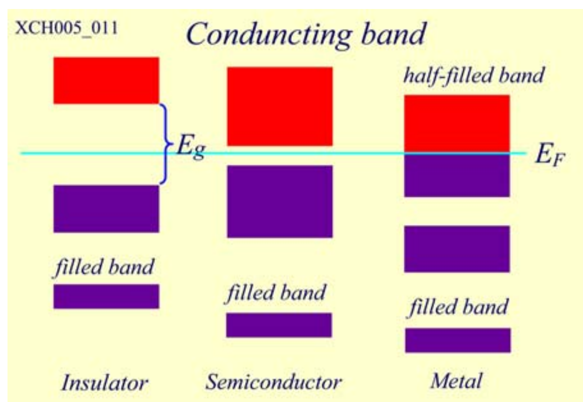
从 $\dfrac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=-q\vec{E}$ 可以看出所有的电子状态以相同的速度沿着电场的反方向运动。由于能带是不满带，逆电场方向上运动的电子较多，因此产生电流。如图 XCH005_010 所示。

▲ 导体、半导体、绝缘体模型

绝缘体 —— 原子中的电子是满壳层分布的，价电子刚好填满了许可的能带，形成满带，导带和价带之间存在一个很宽的禁带，在一般情况下，价带之上的能带没有电子，所以在电场的作用下没有电流产生。

导体 —— 在一系列能带中除了电子填充满的能带（满带）以外，还有只是部分被电子填充的能带，后者起着导电作用。

半导体（Si：14、Ge：32） —— 从能带结构来看与绝缘体的相似，但半导体禁带宽度较绝缘体的窄，约为～2 eV 以下。所以依靠热激发即可以将满带中的电子激发到导带中，因而具有导电能力。理论计算和实验表明：由于热激发到导带中的电子数目随温度按指数规律变化，所以半导体的电导率随温度的升高也按指数形式变大。导体、半导体和绝缘体的能带如图 XCH005_011 所示。



—— 由 N 个原胞构成的晶体，每一条能带所能容纳的电子数为 $2N$，即为原胞数目的二倍。

原胞中只有一个价电子的固体：Li（3）、Na（11）、K（19）、Cu（29）、Ag（47）

—— 它们只填充半条能带，一般是导体。

—— 如果原胞含有偶数个价电子，这样可以填满一个能带，形成绝缘体。

—— 但对于二价金属：Be（4）、Mg（12）、Zn（30），它们原胞中有 2 个价电子，照此应该是绝缘体，但它们却是导体。这是因为能带存在交迭现象。

▲ 半金属

V 族元素 Bi、Sb、As 具有三角晶格结构，每个原胞含有偶数个电子，但由于能带的交叠使它们具有了金属的导电性。但由于能带交叠较小，对导电有贡献的载流子数远远小于普通的金属。

2. 近满带和空穴

满带中的少数电子受热或光激发从满带跃迁到空带中去，使原来的满带变为近满带。通常引入空穴的概念来描述近满带的导电性。

—— 设想近满带中只有一个 $\vec{k}$ 态没有电子，在电场的作用下，近满带产生的电流为近满带中所有电子对电流的贡献，总电流：$I(\vec{k})$

—— 如果在空的 $\vec{k}$ 中放入一个电子，近满带变为满带，总的电流为零，有

$$I(\vec{k})+[-q\vec{v}(\vec{k})]=0,\quad I(\vec{k})=q\vec{v}(\vec{k})$$

可见近满带的总电流相当于一个带正电 q 的粒子，以空状态 $\vec{k}$ 中电子的速度 $\vec{v}(\vec{k})$ 所引起的。

在电磁场作用下，满带不产生电流，有 $I(\vec{k})+[-q\vec{v}(\vec{k})]=0$

两边对时间微分得到 $\dfrac{dI(\vec{k})}{dt}=q\dfrac{d}{dt}\vec{v}(\vec{k})$

外加电磁场作用于空状态 $\vec{k}$ 中电子的洛伦兹力：$-q\{\vec{E}+[\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]\}$

电子加速度：$m^*\dfrac{d}{dt}\vec{v}(\vec{k})=-q\{\vec{E}+[\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]\}$

$m^*<0$ —— 空状态 $\vec{k}$ 在满带顶附近，电子的有效质量

所以 $\dfrac{dI(\vec{k})}{dt}=-\dfrac{q^2}{m^*}\{\vec{E}+[\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]\}$，$\dfrac{dI(\vec{k})}{dt}=-\dfrac{q}{m^*}\{q\vec{E}+[q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]\}$

$$\frac{dI(\vec{k})}{dt}=\frac{q}{|m^*|}\{q\vec{E}+[q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]\}$$

$q\vec{E}+[q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]$ —— 正电荷 q 在电磁场中受到的力

—— 在外电磁场中，近满带电流的变化如同一个带正电 q，具有正质量 $|m^*|$ 的粒子。

结论

空穴 —— 满带顶附近有空状态 $\vec{k}$ 时，整个能带中的电流以及电流在外电磁场中的变化相当于一个带正电 q，具有正质量 $|m^*|$、速度 $\vec{v}(\vec{k})$ 的粒子，这样一个假想的粒子称为空穴。

固体中导带底部少量电子引起的导电 —— 电子导电性

固体中满带顶部缺少一些电子引起的导电 —— 空穴导电性

—— 若将满带中的少量电子激发到导带中，产生的本征导电就是由相同数目的电子和空穴构成的混合导电性。

§5.4 在恒定磁场中电子的运动导体

1. 恒定磁场中的准经典运动

恒定磁场中电子运动的基本方程：
$$\vec{v}(\vec{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k})$$
$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt}=-q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}$$

从两个方程可以得到：1）沿磁场方向$\vec{k}$的分量不发生变化；2）由于洛伦兹力不做功，能量$E(\vec{k})$不随时间变化，电子在k空间的等能面上运动。

—— 电子在空间的运动轨迹是垂直于磁场的平面与等能面的交线。

2. 自由电子的准经典运动

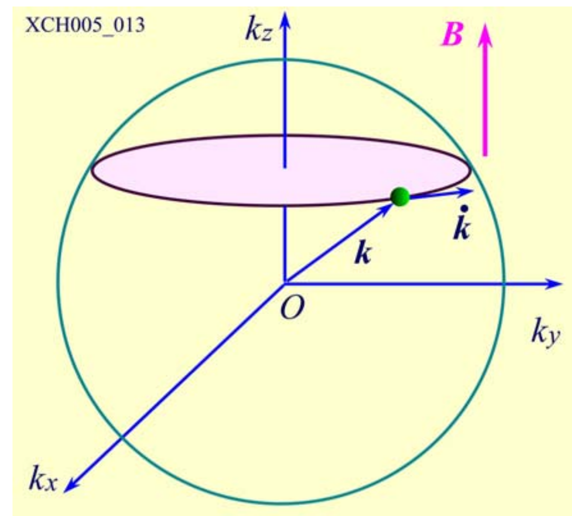
自由电子的能量：$E(\vec{k})=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$

将$E(\vec{k})=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$代入
$$\vec{v}(\vec{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k}),\quad \hbar\frac{d\vec{k}}{dt}=-q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}$$
得到：
$$\vec{v}(\vec{k})=\frac{\hbar\vec{k}}{m},\quad \frac{d\vec{k}}{dt}=-\frac{q}{m}(\vec{k}\times\vec{B})$$

选取$\vec{B}$为k_z方向：$\vec{B}=(0,0,B)$

由$\dfrac{d\vec{k}}{dt}=-\dfrac{q}{m}(\vec{k}\times\vec{B})$得到
$$\begin{cases}\dfrac{dk_x}{dt}=-\dfrac{qB}{m}k_y\\[2mm]\dfrac{dk_y}{dt}=\dfrac{qB}{m}k_x\\[2mm]\dfrac{dk_z}{dt}=0\end{cases}$$

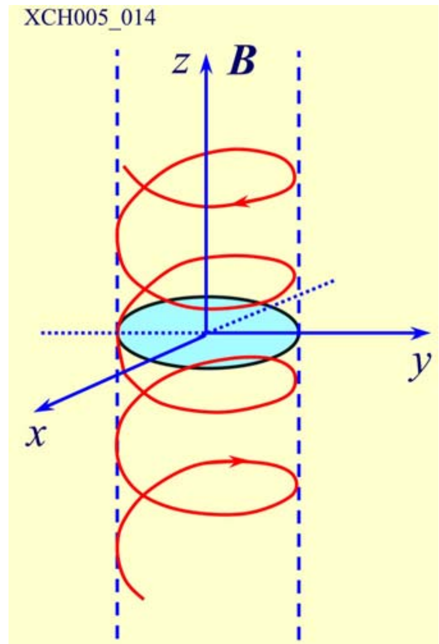
$$\begin{cases}\dfrac{d^2k_x}{dt^2}=-\dfrac{qB}{m}\dfrac{dk_y}{dt}\\[2mm]\dfrac{d^2k_y}{dt^2}=\dfrac{qB}{m}\dfrac{dk_x}{dt}\end{cases},\quad \begin{cases}\dfrac{d^2k_x}{dt^2}=-(\dfrac{qB}{m})^2k_x\\[2mm]\dfrac{d^2k_y}{dt^2}=-(\dfrac{qB}{m})^2k_y\end{cases}$$



$$\begin{cases} \dfrac{d^2k_x}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2k_x=0 \\ \dfrac{d^2k_y}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2k_y=0 \end{cases}$$ —— 回转频率：$\omega_0=\dfrac{qB}{m}$

—— k 空间电子在 $(k_x\ k_y)$ 平面做圆周运动，如图 XCH005_013 所示。

▲ 在实空间电子的运动



电子运动的基本方程：
$$\vec{v}(\vec{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k})$$
$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt}=-q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}$$

方程 $\vec{v}(\vec{k})=\dfrac{\hbar\vec{k}}{m}$ 两边对时间求导：$\dfrac{\vec{v}(\vec{k})}{dt}=\dfrac{\hbar}{m}\dfrac{d\vec{k}}{dt}$

将 $\hbar\dfrac{d\vec{k}}{dt}=-q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}$ 代入得到：$\dfrac{\vec{v}(\vec{k})}{dt}=\dfrac{1}{m}[-q\vec{v}(\vec{k})\times\vec{B}]$

分量表示：
$$\begin{cases} \dfrac{dv_x}{dt}=-\dfrac{qB}{m}v_y \\ \dfrac{dv_y}{dt}=\dfrac{qB}{m}v_x \\ \dfrac{dv_z}{dt}=0 \end{cases}$$ —— 两边再对时间求导

得到：
$$\begin{cases} \dfrac{d^2v_x}{dt^2}=-\dfrac{qB}{m}\dfrac{dv_y}{dt} \\ \dfrac{d^2v_y}{dt^2}=\dfrac{qB}{m}\dfrac{dv_x}{dt} \end{cases}$$ —— 将 $\begin{cases} \dfrac{dv_x}{dt}=-\dfrac{qB}{m}v_y \\ \dfrac{dv_y}{dt}=\dfrac{qB}{m}v_x \end{cases}$ 代入得到：

$$\begin{cases} \dfrac{d^2v_x}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2v_x=0 \\ \dfrac{d^2v_y}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2v_y=0 \end{cases}$$ —— 即 $\begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2x=0 \\ \dfrac{d^2y}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2y=0 \end{cases}$

—— $\dfrac{dv_z}{dt}=0$ 电子在 z 方向做匀速运动

—— $\begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2x=0 \\ \dfrac{d^2y}{dt^2}+(\dfrac{qB}{m})^2y=0 \end{cases}$，电子在$(x, y)$平面做匀速圆周运动

—— 回转频率：$\omega_0=\dfrac{qB}{m}$，如图 XCH005_014 所示。

3. 自由电子情况的量子理论

无磁场时自由电子的哈密顿量：$\mathscr{H}=\dfrac{\vec{p}^2}{2m}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

当有磁场时：$\vec{p}\to\vec{p}+q\vec{A}$，$\mathscr{H}=\dfrac{\vec{p}^2}{2m}=\dfrac{1}{2m}(\vec{p}+q\vec{A})^2$

如果磁场沿 z 轴，取 $\vec{A}=(-By,0,0)$，则有 $\vec{B}=\nabla\times\vec{A}$

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2m}[(\hat{p}_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]，\quad \hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

因为哈密顿量不含 x,z，所以$\begin{cases}[\mathscr{H}\ \ \hat{p}_x]=0\\ [\mathscr{H}\ \ \hat{p}_z]=0\end{cases}$，选取波函数为$(\hat{p}_x,\hat{p}_z)$本征态。

$$\begin{cases}\hat{p}_x\psi=\hbar k_x\psi\\ \hat{p}_z\psi=\hbar k_z\psi\end{cases}$$

波函数：$\psi=e^{i(k_xx+k_zz)}\varphi(y)$，将其代入$\mathscr{H}=\dfrac{1}{2m}[(\hat{p}_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]$

得到：$\dfrac{1}{2m}[(\hbar k_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hbar^2k_z^2]\varphi(y)=E\varphi(y)$

$$\frac{1}{2m}[(\hbar k_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hbar^2k_z^2]\varphi(y)=E\varphi(y)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2m}(\hbar k_x-qBy)^2]\varphi(y)=(E-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m})\varphi(y)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{m}{2}(\frac{qB}{m})^2(\frac{\hbar}{qB}k_x-y)^2]\varphi(y)=(E-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m})\varphi(y)$$

令 $\omega_0=\frac{qB}{m}$，$y_0=\frac{\hbar}{qB}k_x$，$\varepsilon=E-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{m}{2}\omega_0^2(y-y_0)^2]\varphi(y)=\varepsilon\varphi(y)$$ —— 简谐振子方程

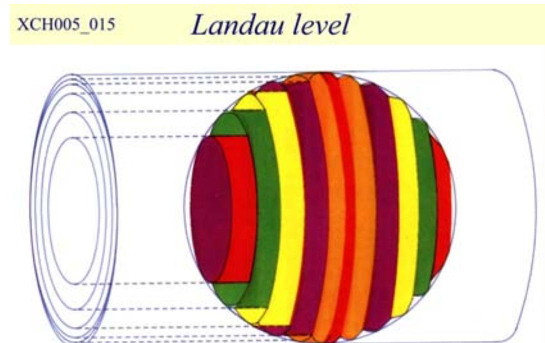
简谐振子波函数：$\varphi(y-y_0)\cong e^{-\frac{1}{2}\omega_0(y-y_0)^2}H_n[\omega_0(y-y_0)]$

$H_n[\omega_0(y-y_0)]$ —— 多项式

相应的能量本征值：$\varepsilon_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0$

在磁场中自由电子的波函数：$\psi=e^{i(k_xx+k_zz)}e^{-\frac{1}{2}\omega_0(y-y_0)^2}H_n[\omega_0(y-y_0)]$

能量本征值：$E=\varepsilon_n+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}$



—— 根据量子理论在 $x-y$ 平面内的圆周运动对应一种简谐振荡，能量是量子化的，这些量子化的能级称为朗道能级，如图 XCH005_015 所示。

4. 晶体中电子的有效质量近似

晶体中电子在磁场中的运动时，其哈密顿量：$\mathscr{H}=\frac{1}{2m}(\vec{p}+q\vec{A})^2+V(\vec{r})$

严格求解晶体中电子在磁场中的运动是很困难的，可以将周期性势场的影响概括为有效质量的变化，称为有效质量近似。

哈密顿量：$\mathscr{H}=\frac{1}{2m^*}(\vec{p}+q\vec{A})^2$

在半导体材料中能带底和能带顶附近常常采用有效质量近似处理。对于碱金属也可以采用有效质量近似。

采用有效质量近似后，晶体中电子在磁场中的运动变为自由电子在磁场中的运动，前面的结果中将电子的质量 m 用有效质量 m^* 代替。

回转频率：$\omega_0 = \dfrac{qB}{m^*}$

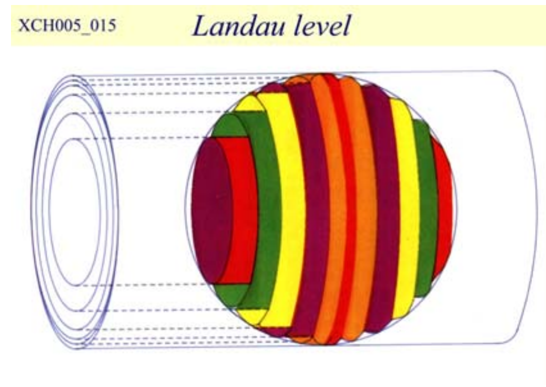
能量本征值：$E = \varepsilon_n + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = (n + \dfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$

§5.5 回旋共振

晶体中电子在磁场中的运动时，采用有效质量近似后，电子做螺旋运动，其回转频率：$\omega_0 = \dfrac{qB}{m^*}$

能量本征值：$E = \varepsilon_n + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = (n+\dfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$ —— 朗道能级

如图 XCH005_015 所示。



—— 在垂直于磁场的方向施加一个交变电场，当 $\omega = \omega_0 = \dfrac{qB}{m^*}$，电子将吸收交变电场的能量

—— 电子发生共振吸收，称为回旋共振

—— 电子吸收电场的能量，电子实现了从一个朗道能级跃迁到更高能量的朗道能级上

半导体材料中能带底和能带顶附近，电子的有效质量不同，具有不同的回旋共振频率。

—— 通过测量回旋共振频率，可以确定电子的有效质量

第六章 金属电子论

☛ 经典力学对金属中电子的处理

特鲁特一洛伦兹金属电子论：金属体中的电子和分子气体一样，在一定温度下达到热平衡，电子气体可以用确定的平均速度和平均自由程来描述。这样不考虑电子与电子之间、电子与离子之间的相互作用，由此建立起来的是自由电子模型。

应用经典力学和电子气体服从经典麦克斯韦一玻尔兹曼统计分布规律，对金属中的电子进行计算。得到了关于金属的直流电导、金属电子的弛豫时间、平均自由程和金属电子的热容的结果。

▲ 经典电子论的成就：解释金属的特征：电导、热导、温差电、电流磁输运等。

▲ 经典电子论的困难：关于固体热容量，按照经典统计法的能量均分定理，N 个价电子组成的电子气体，有 $3N$ 个自由度，对热容量的贡献为：$\frac{3}{2}Nk_B$

—— 对大多数金属，实验上测得的热容量值只有理论值的 1%。

☛ 量子力学对金属中电子的处理

索末菲在自由电子模型的基础上，考虑到电子在离子产生的平均势场下，电子在金属中的运动，应用量子理论和电子气体服从量子统计法的费密一狄拉克分布，计算了电子气体的热容量，解决了经典理论的困难。

§ 6.1 费密统计和电子热容量

能带理论是一种单电子近似，每一个电子的运动可以近似看作是独立的，具有一系列确定的本征态。一般金属只涉及导带中的电子，因此所有电子占据的状态都在一个能带内。

1. 费密分布函数

电子气体服从泡利不相容原理和费米一 狄拉克统计

热平衡状态下，一个能量为 E 的本征态被电子占据的几率：$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$ —— 费米分布函数

—— 就是能量为 E 的本征态上电子的数目

—— 平均占有数

—— E_F是费米能量或化学势：体积不变的情况下，系统增加一个电子所需的自由能。

电子的总数：$N=\sum_i f(E_i)$ —— 对所有的本征态求和

在温度$T\neq 0$的情况时：在$E=E_F$，$f(E_F)=\frac{1}{2}$

—— 说明在费米能级E_F被电子填充和不被电子填充的几率相等。

1）温度大于绝对温度零度：电子填充能量$E=E_F$的几率相等；

当$E-E_F>$几个k_BT时：$e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}>>1$，$f(E)\approx 0$

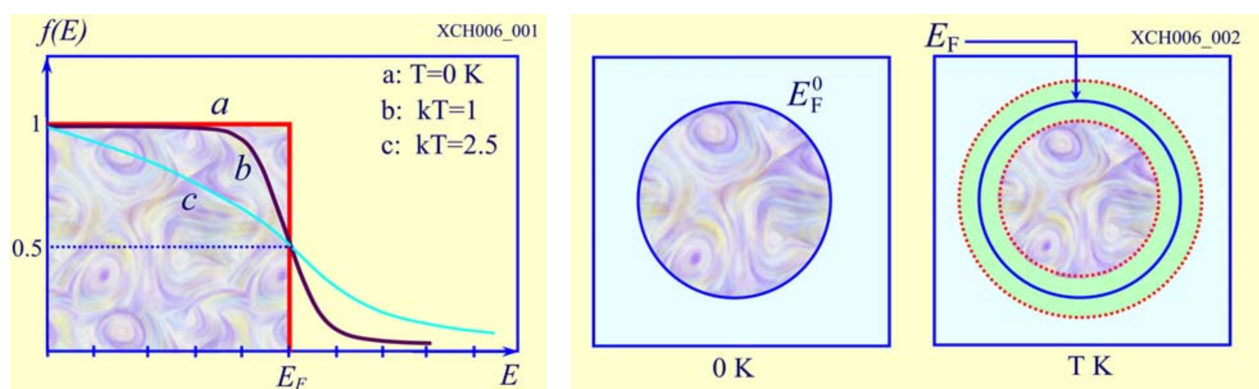
当$E_F-E>several\ k_BT$时：$e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}<<1$，$f(E)\approx 1$

2）温度等于绝对温度零度：$E<E_F$，$f(E)=1$ —— 电子填满小于费米能量的状态

$E>E_F$，$f(E)=0$，费米能量以上的状态全部空着；

3）在较低温度时，费米分布函数在$E=E_F$处发生很大变化。

能量变化范围：$f(E<<E_F)=1\rightarrow f(E>>E_F)=0$，温度上升，能量变化范围变宽，但在任何情况下，该能量范围约为：$\pm k_BT$，如图 XCH006_001 所示的为不同温度下电子费密分布函数示意图。



在$\vec{k}$空间，$E=E_F$的等能面称为费米面。

1. E_F的确定

▲ 电子按能量的统计分布

在 $E - E + dE$ 之间状态数（量子态数）：$dZ = N(E)dE$ —— $N(E)$ 状态密度

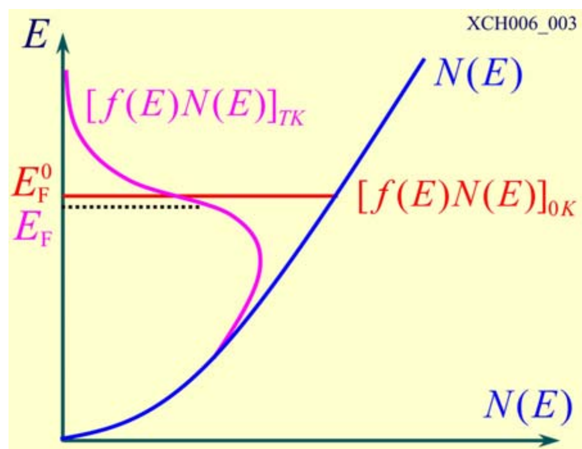
在 $E - E + dE$ 之间的电子数：$dN = f(E)N(E)dE$

金属中总的电子数：$N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$

—— $f(E)N(E)$ 具体概述了电子按能量的统计分布规律

—— 一取决于费密统计分布函数 $f(E)$

—— 二决定于晶体的能态密度函数 $N(E)$，如图 XCH006_003 所示。



绝对温度 $T = 0$ 时费米能级 E_F^0

在绝对零度 $T = 0$ 时：$\begin{cases} f(E) = 1, & E < E_F^0 \\ f(E) = 0, & E > E_F^0 \end{cases}$

因此：$N = \int_0^{E_F^0} N(E)dE$

▲ 自由电子的费密能量

金属中自由电子的能态密度：$N(E) = 4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$，令 $C = 4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}}$，$n = \frac{N}{V}$

则：$N = C\int_0^{E_F^0} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} C(E_F^0)^{\frac{3}{2}}$

温度 $T = 0$ 时费米能级：$E_F^0 = \frac{h^2}{2m}(\frac{3n}{8\pi})^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m}(3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}$

电子气体系每个电子的平均能量（平均动能）：$E_{Kin} = \frac{\int EdN}{N} = \frac{C}{N}\int_0^{E_F^0} E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} E_F^0$

结果：在绝对零度下，电子仍具有相当大的平均能量。这是因为电子必须满足泡利不相容原理，每

个能量状态上只能容许两个自旋相反的电子。这样所有的电子不可能都填充在最低能量状态。

绝对温度$T \neq 0$时金属中电子费密能量

金属中总的电子数：$N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$

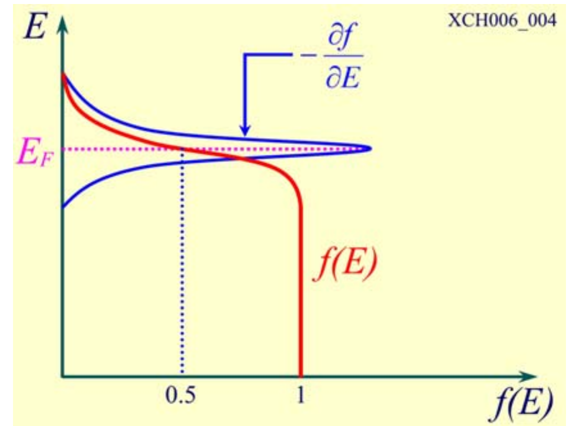
引入函数：$Q(E) = \int_0^E N(E)dE$ ——能量E以下量子态的总数

对$N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$进行分部积分，得到

$$N = f(E)Q(E)\Big|_0^\infty + \int_0^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

因为$E \Rightarrow 0,\ Q(E) \Rightarrow 0$，$E \Rightarrow \infty,\ f(E) \Rightarrow 0$，$f(E)Q(E)\Big|_0^\infty = 0$

$$N = \int_0^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$



由费密分布函数：$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1}$

得到 $-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_BT} \cdot \frac{1}{(e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1)(e^{-\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1)}$

——此项为$E - E_F$的偶函数，且只在$E \sim E_F$附近有显著的值，具有δ函数的特点。如图XCH006_004所示。

所以 $N = \int_{-\infty}^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$

将$Q(E)$在E_F附近按泰勒级数展开

$$Q(E) = Q(E_F) + Q'(E_F)(E - E_F) + \frac{1}{2}Q''(E_F)(E - E_F)^2 + \cdots$$ ——只考虑到二次项。

$$N = Q(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(-\frac{\partial f}{\partial E})dE + Q'(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE + \frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

第一项 $-[f(\infty)-f(-\infty)]=1$

第二项 $(-\frac{\partial f}{\partial E})$ 是 $(E-E_F)$ 的偶函数， $\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE = 0$

$$N = Q(E_F) + \frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\frac{\partial f}{\partial E})dE, \quad -\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_BT}\cdot\frac{1}{(e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1)(e^{-\frac{E-E_F}{k_BT}}+1)}$$

引入积分变数： $\xi = \frac{E-E_F}{k_BT}$

$$N = Q(E_F) + \frac{(k_BT)^2}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi^2 d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)}$$

定级分 $\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi^2 d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)} = \frac{\pi^2}{3}$

所以 $N = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6}Q''(E_F)(k_BT)^2$

令 $T \to 0\,K$， $N = Q(E_F^0)$， $N = Q(E_F^0) = \int_0^{E_F^0} N(E)dE$

对于一般温度： $T = 300\,K$， $k_BT = 300\times 1.38\times 10^{-23}/1.6\times 10^{-19} = 2.6\times 10^{-2}\,\text{eV}$

将 $Q(E_F)$ 按泰勒级数展开，只保留到第二项

$$N = Q(E_F^0) + Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6}Q''(E_F)(k_BT)^2$$

将 $Q''(E_F)$ 按泰勒级数展开，只保留到第一项

$$Q''(E_F) \approx Q''(E_F^0)$$

$N = Q(E_F^0) + Q'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F^0)(k_B T)^2$，将 $N = Q(E_F^0)$ 代入

得到 $E_F = E_F^0 - \frac{\pi^2}{6}(\frac{Q''}{Q'})_{E_F^0}(k_B T)^2, E_F = E_F^0\{1 - \frac{\pi^2}{6E_F^0}[\frac{d}{dE}\ln Q'(E)]_{E_F^0}(k_B T)^2\}$

而 $Q(E) = \int_0^E N(E)dE$， $Q'(E) = N(E)$

$$E_F = E_F^0\{1 - \frac{\pi^2}{6E_F^0}[\frac{d}{dE}\ln N(E)]_{E_F^0}(k_B T)^2\}$$

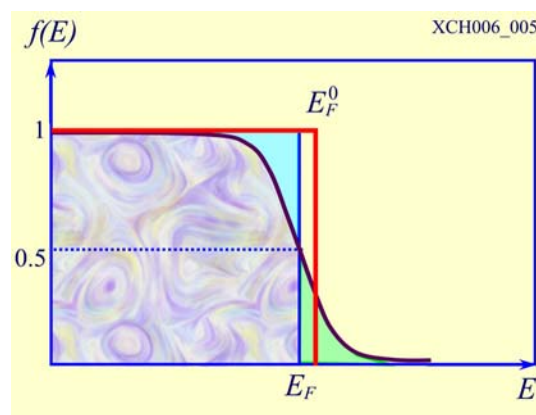
对于近自由电子： $N(E) \propto E^{1/2}$

$$E_F = E_F^0[1 - \frac{\pi^2}{12}(\frac{k_B T}{E_F^0})^2]$$

——温度升高，费密能级下降。

E_F 随温度升高而降低的定性解释

费密分布函数： $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$



如果 $E_F = E_F^0$ 不随时间变化，当温度 $T = T\ K$， $E > E_F^0$ 的状态中，电子填充的几率增大，$E < E_F^0$ 的状态中，电子填充的几率减小。费密分布函数在 $E_F = E_F^0$ 左右的增加和减小是对称的。如图 XCH006_005 所示。

—— 对于近自由电子， $N(E) \propto E^{1/2}$， $E > E_F^0$ 的电子数比 $E < E_F^0$ 以下稍多，意味着电子总数将有所增加。所以 E_F 的降低就是在保持电子总数不变的前提下，维持费密分布函数在 E_F 左右的对称分布。

2. 电子热容量

金属中电子总能量： $U = \int_0^\infty E f(E) N(E) dE$

引入函数：$R(E)=\int_0^E EN(E)dE$ ——能量 E 以下的量子态被电子填满时的总能量。

应用分布积分得到：$U=\int_0^\infty R(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$ ——与前面的讨论结果 $N=\int_0^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$ 比较

在 $N=Q(E_F^0)+Q'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}Q''(E_F^0)(k_BT)^2$ 中，以 $R(E_F^0)\Rightarrow Q(E_F^0)$

$$U=R(E_F^0)+R'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R''(E_F^0)(k_BT)^2$$

将 $E_F=E_F^0\{1-\frac{\pi^2}{6E_F^0}[\frac{d}{dE}\ln N(E)]_{E_F^0}(k_BT)^2$ 代入

$$U=R(E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R'(E_F^0)(k_BT)^2+\{-[\frac{d}{dE}\ln N(E)]_{E_F^0}+[\frac{d}{dE}\ln R'(E)]_{E_F^0}\}$$

根据 $R(E)=\int_0^E EN(E)dE$，$R'(E)=EN(E)$，将其代入上式

$$U=R(E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}N(E_F^0)(k_BT)^2$$

$R(E_F^0)=\int_0^{E_F^0} EN(E)dE$ ——$0\,K$ 下电子总的能量

$\frac{\pi^2}{6}N(E_F^0)(k_BT)^2$ —— 热激发能

$N(E_F^0)(k_BT)^2=[N(E_F^0)(k_BT)](k_BT)$ ——其中 $N(E_F^0)(k_BT)$ 为热激发电子的数目，(k_BT) 为每个电子获得的能量。所以总的激发能 $\sim N(E_F^0)(k_BT)^2$

电子热容量：$C_V=(\frac{dU}{dT})_V$，$C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)]k_B$

——与经典计算结果 $\frac{3}{2}Nk_B$ 比较，是很小的。

▲ 对于近自由电子

能态密度函数：$N(E)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}$

从 $N_0=\int_0^{E_F^0}N(E)dE$ 得到：$E_F^0=\frac{h^2}{2m}(\frac{3N_0}{8\pi V})^{\frac{2}{3}}$,代入 $N(E)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}$

0 K 费密能级时的能态密度：$N(E_F^0)=\frac{3}{2}\frac{N_0}{E_F^0}$

将 $N(E_F^0)=\frac{3}{2}\frac{N_0}{E_F^0}$ 代入 $C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)]k_B$

$C_V=N_0\frac{\pi^2}{2}(\frac{k_BT}{E_F^0})k_B$ ——与经典计算值 $\frac{3}{2}N_0k_B$ 相比：$C_V^{Quantum}/C_V^{Classical}\sim\frac{k_BT}{E_F^0}$

对于一般温度：$T=300\,K$，$k_BT=300\times1.38\times10^{-23}/1.6\times10^{-19}=2.6\times10^{-2}\mathrm{eV}$ —— 远远小于费密能量 $E_F^0\sim1.5\sim15\,eV$

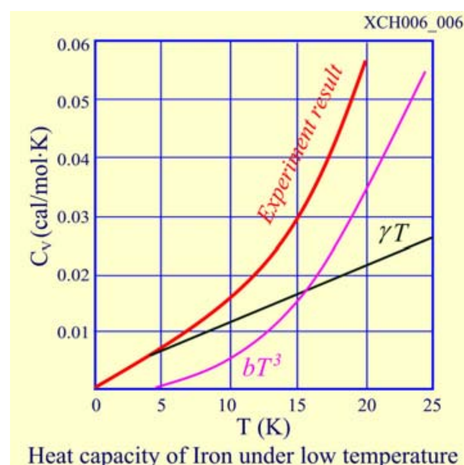
—— 因此在一般温度下，量子理论计算得到的电子对热容的贡献远远小于经典理论值，由此解释了电子的热容量的矛盾。

在量子理论中，大多数电子的能量远远低于费密能量 E_F^0，由于受到泡利原理的限制不能参与热激发，只有在 E_F^0 附近约 $\sim k_BT$ 范围内电子参与热激发，对金属的热容量有贡献。

在一般温度下，晶格振动的热容量要比电子的热容量大得多；在温度较高下，热容量基本是一个常数。

在低温范围下，晶格振动的热容量按温度的 3 次方趋于零，而电子的热容量与温度 1 次方成正比，随温度下降变化比较缓慢，此时电子的热容量可以和晶格振动的热容量相比较，不能忽略。如图 XCH006_006 所示。

$$C_V^{Metal}=\begin{cases}C_V^{Phonon}=bT^3\\C_V^{Electron}=\gamma T\end{cases}$$

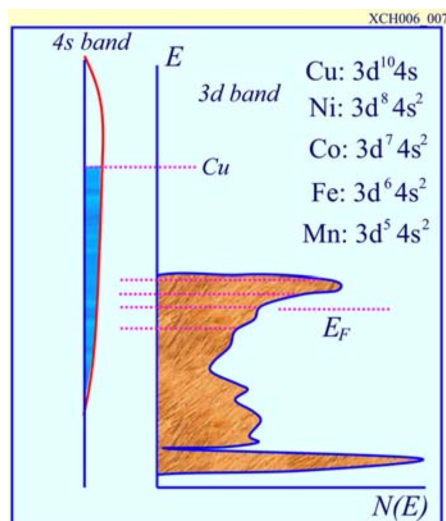


Heat capacity of Iron under low temperature

▲ 研究金属热容量的意义

许多金属的基本性质取决于能量在 E_F 附近的电子，电子的热容量 $C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)]k_B$ 与 $N(E_F^0)$ 成正比，由电子的热容量可以获得费米面附近能态密度的信息。

如一些过渡元素：Mn、Fe、Co 和 Ni 具有较高的电子热容量，反映了它们在费米面附近具有较大的能态密度。



过渡元素的特征是 d 壳层电子填充不满，从能带理论来分析，有未被电子填充满的 d 能带。由于原子的 d 态是比较靠内的轨道，在形成晶体时相互重叠较小，因而产生较窄的能带，加上的轨道是 5 重简并的，所以形成的 5 个能带发生一定的重叠，使得 d 能带具有特别大的能态密度。过渡金属只是部分填充 d 能带，所以费密能级位于 d 能带内。如图 XCH006_007 所示。

▲ 重费密子系统

1975 年发现化合物 CeAl3 在低温下电子比热系数 $\gamma\sim 1620\ mJ\bullet K$

因为 $C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)]k_B\propto N(E_F^0)$，$\gamma\sim N(E_F^0)$

按照近自由电子近似模型：$N(E)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}$

将 $E_F^0=\frac{h^2}{2m}(\frac{3N_0}{8\pi V})^{\frac{2}{3}}$ 代入得到能态密度：$N(E_F^0)\propto m$

所以电子比热系数越大，相应的电子的有效质量越大，将 $\gamma>400\ mJ\bullet K$ 的材料称为重费密子系统。

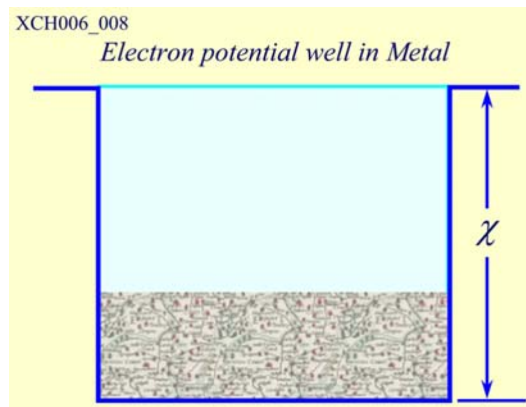
八种材料中均含有 f 态电子，具有 f 态电子的材料，其原子间距 $>0.4\ nm$，可能有一个电子相互之间的作用很小—— 与之对应的能带较窄，因而具有较大的能态密度。

§ 6.2 功函数和接触势差

1. 热电子发射和功函数

实验指出，热电子发射电流密度：$j \sim e^{-\frac{W}{k_B T}}$ —— W：功函数

—— 金属中，电子处于势阱高度为 χ（正离子的吸引），如图 XCH006_008 所示，当电子从外界获得足够的能量，有可能脱离金属，产生热电子发射电流。



▲ 经典电子论热电子发射电流密度的计算

势阱中的电子服从麦克斯韦速率分布率，速度在 $\vec{v} \to \vec{v} + d\vec{v}$ 区间的电子数密度：

$$dn = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v}, \quad d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$$

电子沿 X 方向发射，发射电流密度：$j = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{\frac{1}{2}mv^2 > \chi} dv_x (-qv_x) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$

$$j = -n_0 q \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\chi}{k_B T}}$$

在经典电子论中，功函数 $W = \chi$ —— 势阱的深度

▲ 量子理论热电子发射电流密度的计算

经典电子论中的电子相当于导带中的电子，导带底与势阱对应，χ 为导带底的一个电子离开金属必须作的功（有时也称电子的真空能级）。如图 XCH006_008 所示。

根据金属中电子气模型，电子的能量：$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

电子的速度：$v(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}$，$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$

电子的动量：$\vec{p} = \hbar \vec{k}$

电子的能量：$E=\frac{1}{2}mv^2$

单位体积（V=1）中，在 $d\vec{k}=dk_x dk_y dk_z$ 中量子态数：$dZ=2\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}d\vec{k}$

由 $\vec{v}=\frac{\hbar\vec{k}}{m}$，$\vec{k}=\frac{1}{\hbar}m\vec{v}$ —— 两边微分得到：

$$dk_x=\frac{1}{\hbar}mdv_x,\quad dk_y=\frac{1}{\hbar}mdv_y,\quad dk_z=\frac{1}{\hbar}mdv_z$$

$$dZ=2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 d\vec{v}$$

费米分布函数：$f(v)=\frac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2-E_F)/k_BT}+1}$

$d\vec{v}=dv_x dv_y dv_z$ 内统计平均电子数：$dZ=2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3\frac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2-E_F)/k_BT}+1}d\vec{v}$

离开金属表面电子的能量满足：$\frac{1}{2}mv^2-E_F>>k_BT$

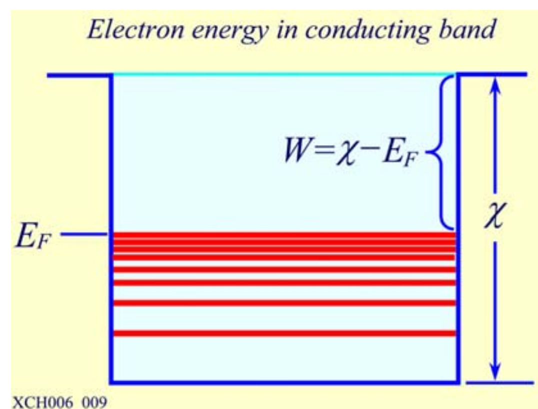
$dn=2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 e^{E_F/k_BT}e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_BT}d\vec{v}$ —— 与 $dn=n_0(\frac{m}{2\pi k_BT})^{\frac{3}{2}}e^{-mv^2/2k_BT}d\vec{v}$ 对比

—— $2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 e^{E_F/k_BT}\Rightarrow n_0(\frac{m}{2\pi k_BT})^{\frac{3}{2}}$

从 $j=-n_0q(\frac{k_BT}{2\pi m})^{1/2}e^{-\frac{\chi}{k_BT}}$ 直接写出量子理论的计算结果：

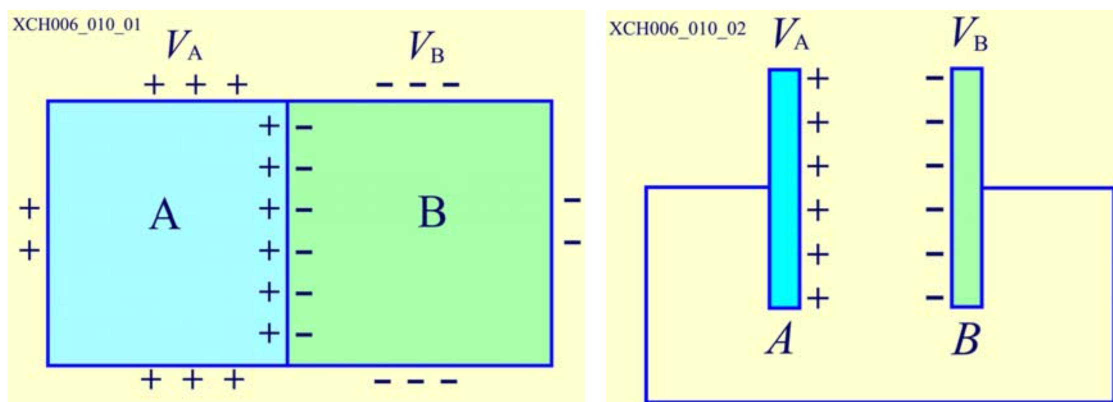
$$j=-\frac{4\pi m(k_BT)^2q}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\frac{\chi-E_F}{k_BT}}$$

功函数：$W=\chi-E_F$ —— 如图 XCH006_009 所示



2. 不同金属中电子的平衡和接触电势

任意两块不同的金属 A 和 B 相互接触，或用导线连接，由于两块金属的费米能级不同，当相互接触时可以发生电子交换，电子从费米能级较高的金属流向费米能级较低的金属，使一块金属的接触面带正电（电子流出的金属），使另一块金属的接触面带负电（电子流入的金属），当两块金属达到平衡后，具有相同的费米能级，电子不再流动交换。因此在两块金属中产生了接触电势差。如图 XCH006_010_01 和 XCH006_010_02 所示。



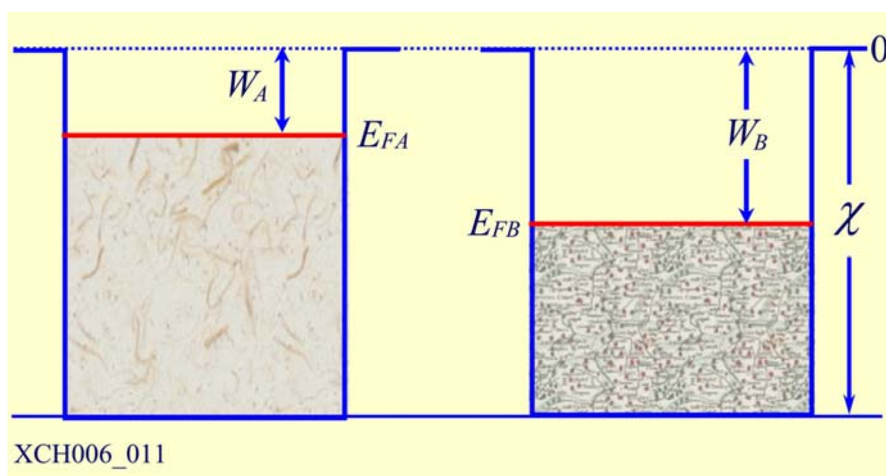
▲ 接触电势差的计算

—— 如果两种金属的真空能级相同，即： $\chi_A = \chi_B = \chi$

单位时间从金属 A 单位表面逸出的电子数： $I_1 = \dfrac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}}$ —— $W_A = \chi - E_{FA}$

单位时间从金属 B 单位表面逸出的电子数： $I_2 = \dfrac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}}$ —— $W_B = \chi - E_{FB}$

如图 XCH006_011 所示，两种金属的费密能级不同，电子从费密能高的金属流向费密能低的金属。



XCH006_011

如果$W_A < W_B$，从金属 A 逸出的电子数大于从金属 B 逸出的电子数，金属 A 接触面带正电，金属 B 接触面带负电，它们分别产生的静电势：$V_A > 0, \quad V_B < 0$。

两块金属中的电子分别具有附加的静电势能：$-qV_A < 0 \quad and \quad -qV_B > 0$

此时金属 A 和金属 B 发射电子数：

$$I_1' = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A + qV_A}{k_B T}}$$

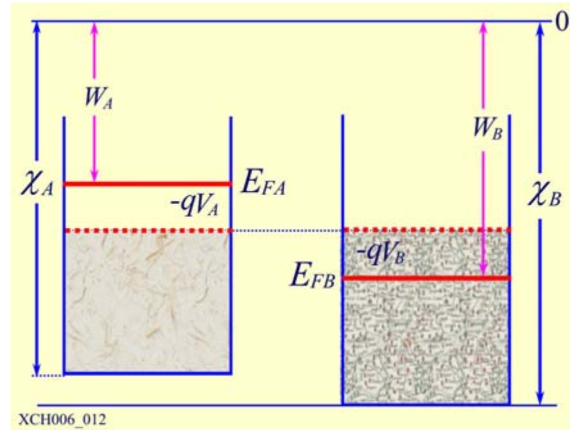
$$I_2' = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B + qV_B}{k_B T}}$$

当两块金属达到平衡时：$I_1' = I_2' \longrightarrow W_A + qV_A = W_B + qV_B$

接触电势差：$V_A - V_B = \frac{1}{q}(W_B - W_A)$ —— 将$W_A = \chi - E_{FA}$ and $W_B = \chi - E_{FB}$代入得到：

$$V_A - V_B = \frac{1}{q}(E_{FA} - E_{FB})$$

接触电势差来源于两块金属的费米能级不一样高。电子从费米能级较高的金属流向费米能级较低的金属，达到平衡时，电子不再流动，两块金属的费米能级相同，接触电势差只好补偿了原来两块金属的费米能级差。如图 XCH006_012 所示。



—— 脱出功为电子的真空能级χ与费米能级E_F之差：$W = \chi - E_F$

—— 如果两种金属的真空能级不同，即：$W_A = \chi_A - E_{FA}$ and $W_B = \chi_B - E_{FB}$

接触电势差：$V_A - V_B = \frac{1}{q}(E_{FA} - E_{FB}) + \frac{1}{q}(\chi_B - \chi_A)$

第七章 半导体电子论

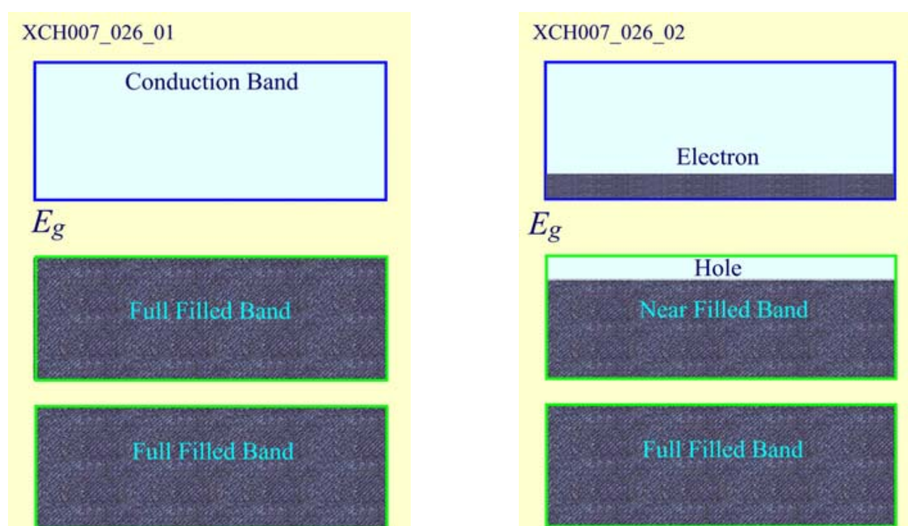
半导体材料是一种特殊的固体材料。固体能带理论的发展对半导体的研究起到了重大的指导作用，而半导体材料与技术的应用发展又对固体物理研究的深度与广度产生了相对的推进作用。

由于半导体中电子的运动可以是多样化的，其材料的性质与杂质、光照、温度和压力等因素有着密切的关系。通过半导体物理的研究，可以进一步不断地揭示材料中电子各种形式的运动，阐明它们运动的规律。

本章研究主要是对半导体中电子的性质作一些初步介绍。

§7.1 半导体的基本能带结构

半导体的能带如图 XCH007_026_01 所示。



一般温度下，由于热激发价带顶部有少量的空穴，导带底部有少量的电子。如图 XCH007_026_02 所示。这些电子和空穴就是半导体中的载流子，决定了半导体的导带能力。

1. 半导体的带隙

本征光吸收：光照将价带中的电子激发到导带中，形成电子一空穴对，这一过程称为本征光吸收。

本征光吸收过程中光子的能量满足：$\hbar\omega \geq E_g$， $\omega = \dfrac{2\pi c}{\lambda}$， $\dfrac{2\pi\hbar c}{\lambda} \geq E_g$

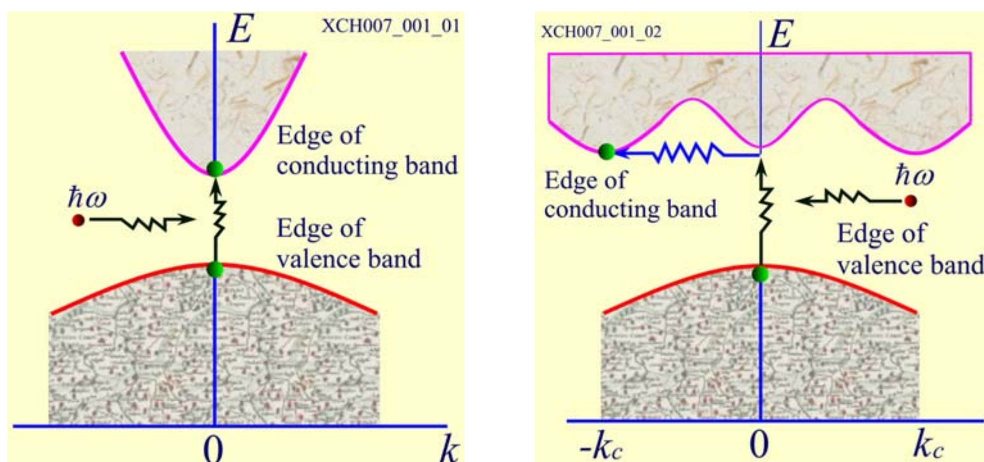
长波极限：$\lambda_0 = \dfrac{2\pi\hbar c}{E_g}$ —— 本征吸收边。发生本征光吸收的最大光的波长。

本征边附近光的跃迁

1） 竖直跃迁—— 直接带隙半导体

k 空间，电子吸收光子从价带顶部$\vec{k}$跃迁到导带底部状态$\vec{k}'$，且$|\vec{k}'|=|\vec{k}|$，此过程除了满足能量守恒以外，还要满足准动量守恒的选择定则：$\hbar\vec{k}'-\hbar\vec{k}=\vec{p}_{photon}$—— 光子的动量

如图 XCH007_001_01 所示。



价带顶部电子的波矢通常在布里渊区边界取值，数量级为布里渊区的范围：$\dfrac{2\pi}{a}\sim 10^{8}\ cm^{-1}$

光子的波矢：$\dfrac{2\pi}{\lambda}\sim 10^{4}\ cm^{-1}$ —— 远远小于价带顶部电子的波矢。

在竖直跃迁过程中，可以忽略光子的动量，光吸收的跃迁选择定则近似表示为：$\hbar\vec{k}'\approx\hbar\vec{k}$

—— 在跃迁的过程中，波矢可以看作是不变的，在能带的图示上，初态和末态几乎在一条竖直线上，如图 XCH007_001_01 所示。价带顶和导带底处于 k 空间同一点，这样的跃迁称为竖直跃迁，相应的半导体称为直接带隙半导体。

2） 非竖直跃迁—— 间接带隙半导体

k 空间，电子吸收光子从价带顶部$\vec{k}$跃迁到导带底部状态$\vec{k}'$，且$|\vec{k}'|\neq|\vec{k}|$。在这一过程中，因为光子的动量太小，忽略不计，所以单纯吸收光子不能使电子由价带顶跃迁到导带底。因此电子在吸收光子的同时伴随着吸收或者发出一个声子，以满足动量守恒关系。

该过程的能量守恒为：$\Delta E_k=\hbar\omega\pm\hbar\Omega$ —— 电子能量差＝光子能量 ± 声子能量

如图 XCH007_001_02 所示。

声子的能量 $\hbar\Omega \sim k_B\Theta_T$，约为 $\sim 10^{-2}\ eV$

光子的能量约为 $2\ eV \sim 3\ eV$ —— 可见光能量范围

—— 在非竖直跃迁过程中可以忽略不计声子的能量。

因此电子跃迁的能量 $\Delta E_k = \hbar\omega$

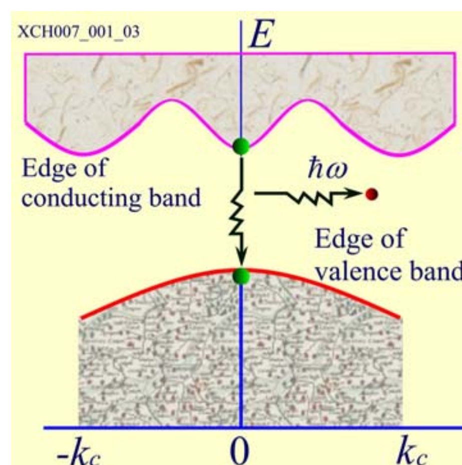
准动量守恒的选择定则：$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \vec{p}_{photon} \pm \hbar\vec{q}$，$\hbar\vec{q}$ 声子的准动量

声子的准动量和能带中电子的准动量数量相仿，不计光子的动量

因此 $\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm\hbar\vec{q}$

—— 在非竖直跃迁过程中，光子提供电子跃迁所需的能量，声子提供跃迁所需的动量。

—— 非竖直跃迁是一个二级过程，发生几率比起竖直跃迁小得多，这类半导体称为间接带隙半导体。



直接带隙半导体：GaAs, InSb

间接带隙半导体：Ge, Si

零带隙半导体：α－Sn —— 带隙宽度为零

半导体带隙宽度和类别可以通过本征光吸收进行测定，还可以用电导率随温度的变化来测定。

电子－空穴对复合发光

电子－空穴对复合发光是本征光吸收的逆过程，即导带底部的电子跃迁到价带顶部的空能级，发出能量约为带隙宽度的光子。如图 XCH007_001_03 所示的跃迁过程。

2. 带边有效质量

半导体基本参数之一——导带底附近电子的有效质量和价带顶附近的空穴有效质量。

将电子的能量 $E(\vec{k})$ 在布里渊区附近按极值波矢 $\vec{k}_0$ 作泰勒级数展开：

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + [\nabla_k E(\vec{k})]_{\vec{k}_0}(\vec{k} - \vec{k}_0) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}[\nabla^2{}_{k_i} E(\vec{k})]_{\vec{k}_{0i}}(\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2$$

在极值 $\vec{k}_0$ 处，能量具有极值，$[\nabla_k E(\vec{k})]_{\vec{k}_0} = 0$

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2}[(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2})_{k_{0x}}(k_x - k_{0x})^2 + (\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2})_{k_{0y}}(k_y - k_{0y})^2 + (\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2})_{k_{0z}}(k_z - k_{0z})^2]$$

由有效质量的定义：$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$

$$m_x^* = (\hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2})_{k_{0x}},\ m_y^* = (\hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2})_{k_{0y}},\ m_z^* = (\hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2})_{k_{0z}}$$

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_x^*}(k_x - k_{0x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*}(k_y - k_{0y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*}(k_z - k_{0z})^2$$

有效质量的计算 —— $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰法

晶体中电子的波函数可以写成布洛赫波：$\psi_{nk} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$

电子的布洛赫波满足：$[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})]e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$

动量算符：$\vec{p} = -i\hbar\nabla$

将动量算符作用于布洛赫函数：$\begin{aligned} \vec{p}\psi_{nk} &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\vec{p} + \hbar\vec{k})u_{nk}(\vec{r}) \\ \vec{p}^2\psi_{nk} &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\vec{p}^2 + 2\hbar\vec{k}\cdot\vec{p} + \hbar^2\vec{k}^2)u_{nk}(\vec{r}) \end{aligned}$

将 $\vec{p}^2\psi_{nk} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\vec{p}^2 + 2\hbar\vec{k}\cdot\vec{p} + \hbar^2\vec{k}^2)u_{nk}(\vec{r})$ 代入薛定谔方程：

$$[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})]\psi_{nk} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m})u_{nk}(\vec{r})$$

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(\frac{\vec{p}^2}{2m}+\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m})u_{nk}(\vec{r})=E_n(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{nk}(\vec{r})$$

整理得到：$(\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m})u_{nk}(\vec{r})=[E_n(\vec{k})-\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}]u_{nk}(\vec{r})$——方程的解为晶格周期性函数

求解方程$(\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m})u_{nk}(\vec{r})=[E_n(\vec{k})-\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}]u_{nk}(\vec{r})$，同时利用周期性函数解的条件，即可以得到电子的全部能量$E_n(\vec{k})$。

$\vec{k}\cdot\vec{p}$ 微扰法的中心思想：如果已知$\vec{k}_0$处的解，利用微扰法则可以得到$\vec{k}$ 的解，即原则上布里渊区其它任一点的解$u_{n\vec{k}}$ 可以用$u_{n\vec{k}_0}$ 来表示。

讨论布里渊区中心$\vec{k}_0=0$的情况

已知晶体中电子在$\vec{k}_0=0$的所有状态：$\psi_{n0}=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{nk}(\vec{r})=u_{n0}(\vec{r})$和$E_n(0)$

满足的方程：$(\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r})u_{n0}(\vec{r})=E_n(0)u_{n0}(\vec{r})$

用微扰法求$\vec{k}_0=0$附近的$E_n(\vec{k})$

周期性场$V(\vec{r})$中电子的哈密顿函数：$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$

$\vec{k}_0=0,\quad \hat{H}_0u_n(0,\vec{r})=E_n(0)u_n(0,\vec{r})$

将$\psi_{n0}=u_{n0}(\vec{r})$看作是零级波函数，$\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m}$作为微扰项，假设能带是非简并情况。

能量一级修正：$\varDelta E_1^{(1)}(\vec{k})=\langle n0|\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m}|n0\rangle$，$\varDelta E_1^{(1)}(\vec{k})=\frac{\hbar\vec{k}}{m}\cdot\langle n0|\vec{p}|n0\rangle$——$|n0\rangle$为$u_{n0}(\vec{r})$缩写。

$\varDelta E_1^{(1)}(\vec{k})=\frac{\hbar\vec{k}}{m}\cdot\langle n0|\vec{p}|n0\rangle$为$\vec{k}$ 的一次项，

而$E(\vec{k})=E(\vec{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m_x^*}(k_x-k_{0x})^2+\frac{\hbar^2}{2m_y^*}(k_y-k_{0y})^2+\frac{\hbar^2}{2m_z^*}(k_z-k_{0z})^2$

所以$\langle n0|\vec{p}|n0\rangle = 0$

能量二级修正：$\Delta E_1^{(2)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{ij}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_j|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}k_i k_j$

因此满足方程$(\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\hbar\vec{k}\cdot\vec{p}}{m})u_{nk}(\vec{r}) = [E_n(\vec{k})-\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}]u_{nk}(\vec{r})$的能量本征值

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0)+\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{ij}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_j|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}k_i k_j$$

选择k_x，k_y，k_z为主轴方向后：$E_n(\vec{k}) = E_n(0)+\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{i}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_i|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}k_i^2$

和$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m_x^*}(k_x-k_{0x})^2+\frac{\hbar^2}{2m_y^*}(k_y-k_{0y})^2+\frac{\hbar^2}{2m_z^*}(k_z-k_{0z})^2$比较得到有效质量

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_i|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}$$

在诸多的$|n'0\rangle$中如果存在一个态，一方面$\langle n'0|p_i|n0\rangle$不为零，另一方面$E_n(0)-E_{n'}(0)$很小，那么这一个将起主要作用。

在讨论半导体材料导带Γ（布里渊区中心）点附近的有效质量时起主要作用的是价带，因为导带底与价带顶的能量相差最小。

所以$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_i|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}$求和中只保留起主要作用的一项。分母的能量差就是带隙宽度。带隙宽度越小，有效质量越小。

几种半导体材料的带隙宽度与有效质量

Material	$E_g\ (T=0\ K)$	$m*$	$(m/m*)E_g$
GaAs	1.5 eV	0.07 m	21
InP	1.3 eV	0.07 m	19
GaSb	0.8 eV	0.04 m	17

InAs	0.46 eV	0.02 m	23
InSb	0.26 eV	0.013 m	20

$\vec{k}_0 \neq 0$的情况，使$\vec{k}_0$总是沿着对称轴的方向(111 等)：$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{\langle n\vec{k}_0 | p_i | n'\vec{k}_0 \rangle \langle n'\vec{k}_0 | p_i | n\vec{k}_0 \rangle}{E_n(\vec{k}_0) - E_{n'}(\vec{k}_0)}$

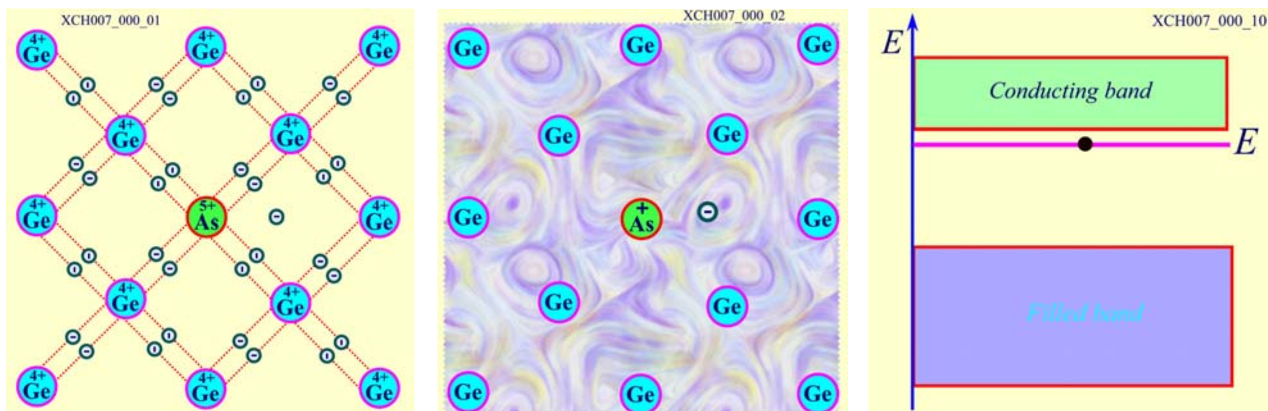
有效质量往往是各向异性的。沿着对称轴方向的有效质量m_l称为纵有效质量，垂直于对称轴方向的有效质量m_t称为横向有效质量。因为在纵向和横向方向上有贡献的 n'能带不同，所以纵向有效质量和横向有效质量是不同的。

利用回旋共振方法测得的 Ge, Si 导带的有效质量

	m_l / m_0	m_t / m_0
Ge<111>	1.64	0.082
Si<100>	0.98	0.19

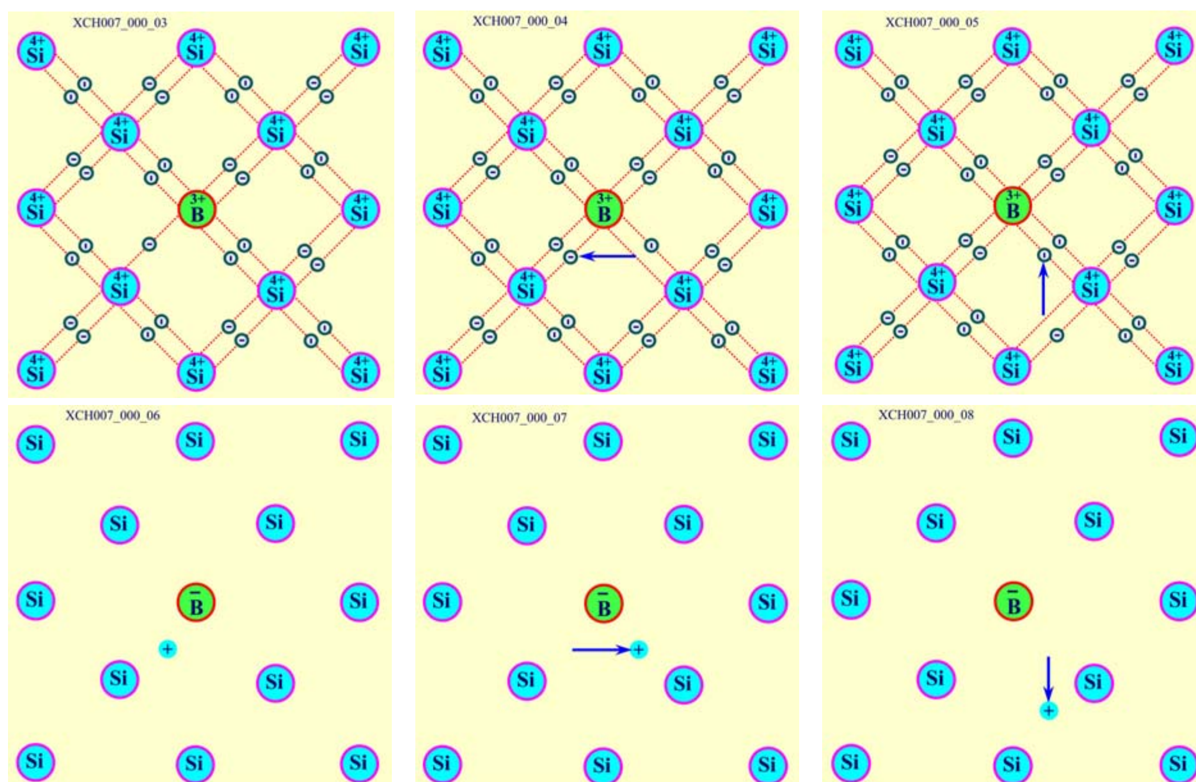
§7.2 半导体中的杂质

理想的半导体材料是没有缺陷或没有杂质，半导体中的载流子只能是激发到导带中的电子和价带中的空穴。



对纯的半导体材料掺入适当的杂质，也能提供载流子。因此实际的半导体中除了与能带对应的电子共有化状态以外，还有一些电子可以为杂质或者缺陷原子所束缚，束缚电子具有确定的能级，杂质能级位于带隙中接近导带的位置，在一般温度下即可被激发到导带中，从而对半导体的导电能力产生大的影响。

设想一个第 IV 族元素 Ge（4 价元素）被一个第 V 族元素 As（5 价元素）所取代的情形，As 原子和近邻的 Ge 原子形成共价键后尚剩余一个电子。如图 XCH007_000_01~02 所示。

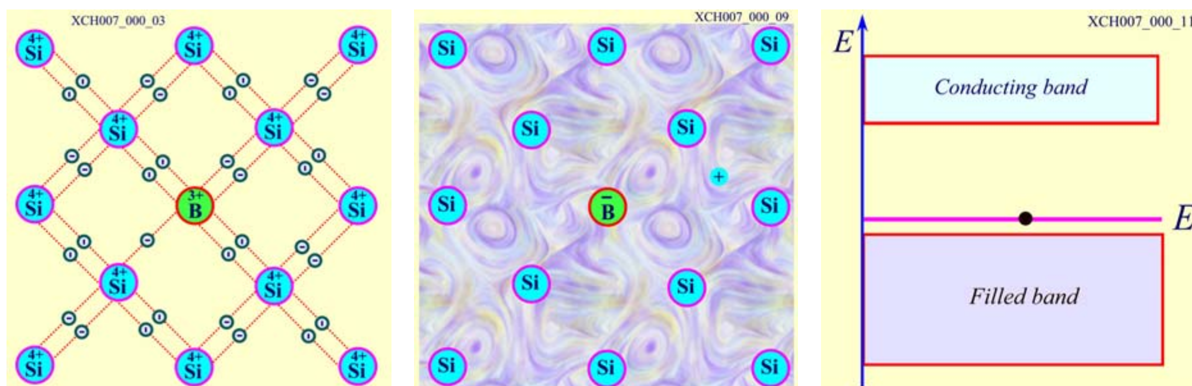


—— 共价键是一种相当强的化学键，束缚在共价键上的电子能量很低，从能带的角度来说，就是处于价带中的电子。

—— 多余一个电子受到As^{+}离子静电吸引，其束缚作用是相当微弱的，在能带图中，它位于带隙之中，且非常接近导带底，如图XCH007_000_10 所示。

—— 这个电子只要吸收很小的能量，就可以从带隙跃迁到导带中成为电子载流子。

如图 XCH007_000_03~09 所示。一个第 IV 族元素 Si（4 价元素）被一个第 III 族元素 B（3 价元素）所取代的情形，B 原子和近邻的 Si 原子形成共价键后尚缺一个电子，附近 Si 原子价键上的电子不需要增加多少能量便可以容易地来填补 B 原子周围价键的空缺，这样就在价带中形成一个空穴，B 原子也因此成为负离子。在能带图中，空穴的能量位于带隙之中，且非常接近价带顶。如图 XCH007_000_11 所示。

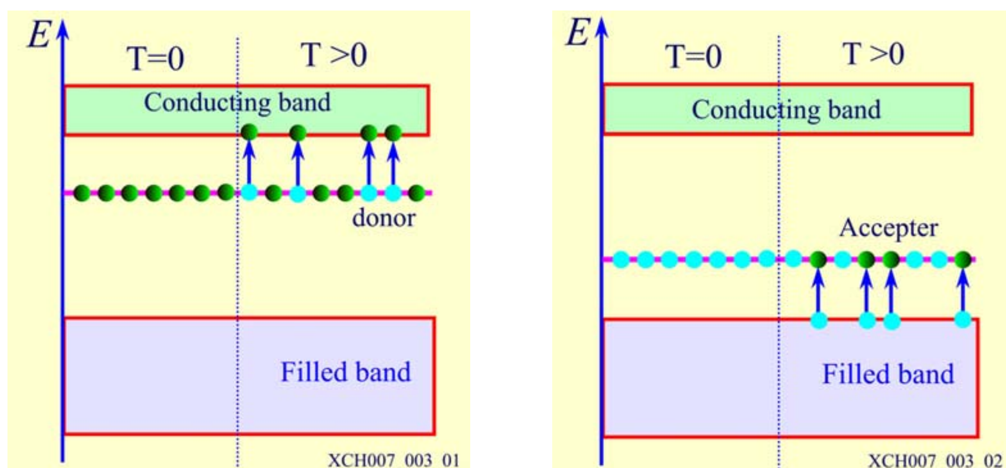


1. 施主和受主

根据掺杂元素对导电的不同影响，杂质态可分为两种类型。

1）施主

杂质在带隙中提供带有电子的能级，能级略低于导带底的能量，和价带中的电子相比较，很容易激发到导带中 —— 电子载流子。如图 XCH007_003_01 所示。



主要含有施主杂质的半导体，主要依靠施主热激发到导带的电子导电 —— N 型半导体。

2）受主

杂质提供带隙中空的能级，电子由价带激发到受主能级要比激发到导带容易的多。主要含有受主杂质的半导体，因价带中的一些电子被激发到施主能级，而在价带中产生许多空穴，主要依靠这些空穴导电 —— P 型半导体。如图 XCH007_003_02 所示。

2. 类氢杂质能级

半导体材料中掺杂形成的施主能级或受主能级的情况较为复杂，简单的一类杂质能级——类氢杂质能级。

N 型半导体：在 IV 族（Si，Ge）族化合物中掺入 V 族元素（P，As，Sb）；在 III－V 族化合物中掺入 VI 族元素取代 V 族元素。特点为半导体材料中有多余的电子。

P 型半导体：在 IV 族（Si，Ge）族化合物中掺入 III 族元素（Al，Ga，In）；在 III－V 族化合物中掺入 II 族元素取代 III 族元素。特点为半导体材料中形成空穴。

掺入多一个电子的原子，电子的运动类似于氢原子中电子的情况。

—— 氢原子中的电子运动

电子的波动方程：$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

能量本征值：$E_n=-\frac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}\cdot\frac{1}{n^2}$，$n=1,2,3\cdots$

基态能量：$E_i=\frac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}=-13.6\,eV$

基态波函数：$\psi_i(\vec{r})=Ce^{-\frac{r}{a_0}}$，C－归一化常数，$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{mq^2}=0.052\,nm$

—— 类氢施主杂质中电子的波函数

电子在导带极值Γ点的波函数可以写成：$\psi_d(\vec{r})=F(\vec{r})u_0(\vec{r})$

—— $u_0(\vec{r})$ 是导带底的布洛赫函数

$F(\vec{r})$则满足方程：$(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r})F(\vec{r})=E_d F(\vec{r})$

其中：m^*是电子的有效质量，ε_r是半导体材料的相对介电常数。

将$(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r})F(\vec{r})=E_d F(\vec{r})$与$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$进行比较

做$m\to m^*$，$q^2\to\frac{q^2}{\varepsilon_r}$代替后得到：施主的电离能$E_i=\frac{m^* q^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\varepsilon_r^2(2\hbar^2)}$

施主态的电离能与氢原子中电子的电离能之比：$\frac{E_i}{E_{Hi}}=\frac{m^*}{m}\cdot\frac{1}{\varepsilon_r^2}$

$m^*\sim m$，$\varepsilon_r>>1$ —— 电子在导带底部附近的有效质量为正，与电子质量具有相同的数量级

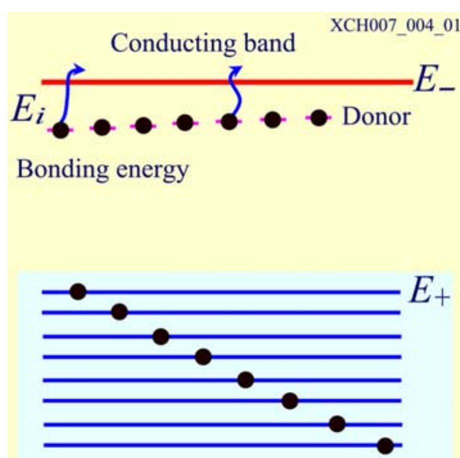
—— $\frac{m^*}{m}\cdot\frac{1}{\varepsilon_r^2}\sim10^{-2}$：施主态中的电子的电离能比氢原子中电子的小许多

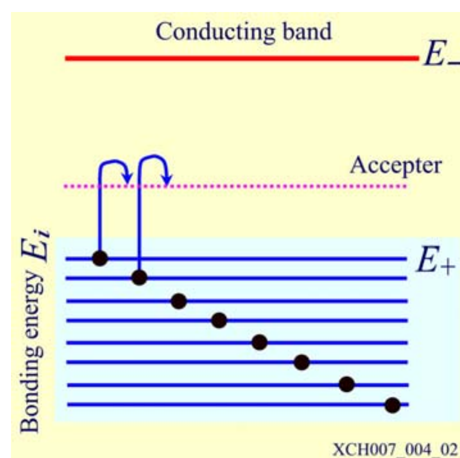
电子电离—— 电子摆脱施主束缚能在导带中运动

因此施主的能量在导带底（用E_-表示导带底能量）下面。

带隙中的电子获得能量：$E_i=\frac{m^* q^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\varepsilon_r^2(2\hbar^2)}$ —— 可以激发到导带中

如图 XCH007_004_01 所示。





将 $(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r})F(\vec{r}) = E_d F(\vec{r})$ 与 $(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ 对比

氢原子中电子的基态波函数：$\psi_i(\vec{r}) = Ce^{-\frac{r}{a_0}}$ —— C 是归一化常数，$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{mq^2} = 0.052\ nm$

施主杂质中电子的基态波函数：$F(\vec{r}) = C'e^{-\frac{r}{a}}$ —— $a = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_r\varepsilon_0}{m^* q^2} >> a_0 = 0.052\ nm$

—— 对施主电子，玻尔半径比氢原子中电子的大许多，说明电子的波函数分布在更大的空间里。

对于掺入少一个电子的原子构成受主的情况是类似的。满带中的空穴可以被杂质的负离子所束缚，这样一个束缚空穴的受主能级位于满带（用 E_+ 表示满带顶能量）上面。

满带中的一个电子需要吸收能量 E_i，才可以从满带跃迁到受主能级，而在满带中留下一个自由空穴。如图 XCH007_004_02 所示。

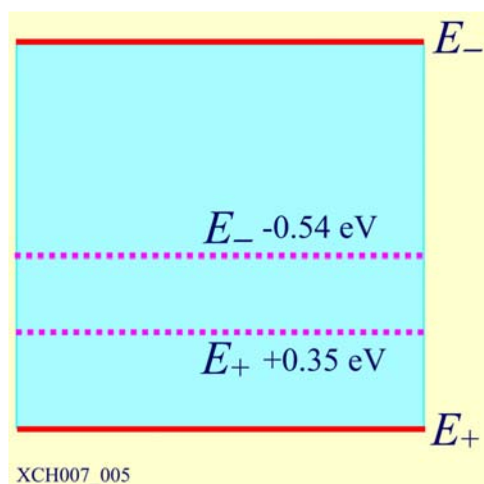
以上形成的施主或受主，称为类氢杂质能级，其特点为束缚能很小，对于产生电子和空穴特别有效，施主或受主的能级非常接近导带或价带，被称为浅能级杂质。

3. 深能级杂质

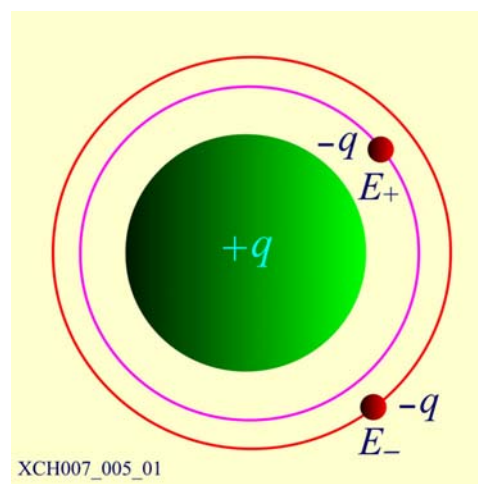
一些掺杂半导体中的杂质或缺陷在带隙中引入的能级较深，被称为深能级杂质。掺金的硅半导体材料中，金在导带以下 $E_- = 0.54\ eV$ 处有一个受主能级，在价带以上 $E_+ = 0.35\ eV$ 处有一个施主能级。如图 XCH007_005 所示。

☛ 深能级杂质的多重能级与荷电状态

一般情况下深能级杂质大多为多重能级。在 Si 中掺杂的 Au 原子为两重能级。多重能级反映了杂质



XCH007_005



XCH007_005_01

带电的情况。

1) 两个能级均无电子填充时，Au 杂质带正电；

2) 受主能级（$E_{-}=0.54\,eV$）填充一个电子，施主能级（$E_{+}=0.35\,eV$）无电子填充时，Au 为中性带电状态；

3) 受主能级和施主能级都有电子填充时，Au 杂质带负电；

如图 XCH007_005_01 所示。

☛ 深能级杂质和缺陷的作用

1) 可以成为有效复合中心，大大降低载流子的寿命；

2) 可以成为非辐射复合中心，影响半导体的发光效率；

3) 可以作为补偿杂质，大大提高半导体材料的电阻率。

§7.3 半导体中电子的费密统计分布

1. 半导体载流子的近似玻耳兹曼统计

半导体中的电子和金属中的电子一样服从费密——狄拉克统计。在金属中，电子填充空带的部分形成导带，相应的费密能级位于导带中。

对于掺杂不太多的半导体，在热平衡下，导带中有从施主能级激发到导带中的电子，价带中还有少量的空穴。

—— 半导体中电子的费密能级位于带隙之中

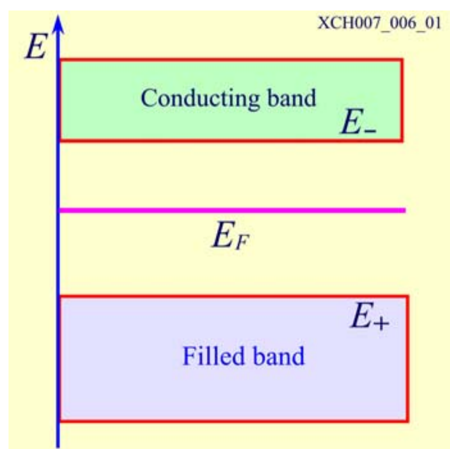
—— 且有 $E_- - E_F >> k_B T$， $E_F - E_+ >> k_B T$

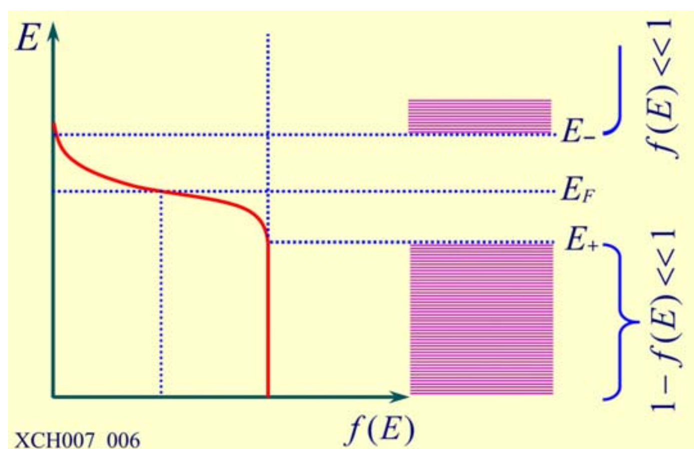
导电电子在导带各能级分布的几率：$f(E)=\dfrac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1}$

由于 $E-E_F > E_- - E_F >> k_B T$，如图 XCH007_006_01 所示。

所以 $f(E)\approx e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$ ——导带中的电子接近经典玻耳兹曼分布。

从 $f(E)\approx e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$ 得出：$f(E)<<1$ —— 导带中每个能级上电子的平均占据数很小。





满带中空穴占据的几率——不被电子所占据的几率：$1-f(E)=1-\dfrac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1}=\dfrac{1}{e^{\frac{E_F-E}{k_B T}}+1}$

由于 $E_F - E > E_F - E_+ >> k_B T$，如图 XCH007_006_01 所示。

所以 $1-f(E)\approx e^{-\frac{E_F-E}{k_BT}}$ —— 空穴占据状态的 E 越低（电子的能量），对于空穴来说能量越高，空穴平均占据数越小（电子占据数越大）。

在半导体材料中，导带能级和满带能级远离费密能量，因此导带接近于空的，满带接近于充满。分布函数如图 XCH007_006 所示。

2. 费密能级和载流子浓度

电子在导带底附近的能量：$E(\vec{k})=E_-+\frac{\hbar^2k^2}{2m_-^*}$

电子在满带顶附近的能量：$E(\vec{k})=E_+-\frac{\hbar^2k^2}{2m_+^*}$

自由电子能态密度：$N(E)=\frac{V}{4\pi^3|\nabla_k E|}\int dS$，$N(E)=\frac{V}{4\pi^3}\frac{m}{\hbar^2k}\cdot 4\pi k^2$

将 $k=\sqrt{\frac{2m_-^*(E-E_-)}{\hbar}}$ 和 $k=\sqrt{\frac{2m_+^*(E_+-E)}{\hbar}}$ 分别代入得到导带底和满带顶的能态密度：

$$N_-(E)=\frac{4\pi V}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}\sqrt{E-E_-},\quad N_+(E)=\frac{4\pi V}{h^3}(2m_+^*)^{3/2}\sqrt{E_+-E}$$

导带电子浓度：$n=\int_{E_-}^{\infty}f(E)N_-(E)dE$，$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}\int_{E_-}^{\infty}e^{-\frac{E-E_F}{k_BT}}\sqrt{E-E_-}\,dE$

$$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}\int_{E_-}^{\infty}e^{-\frac{E-E_-}{k_BT}}\sqrt{E-E_-}\,dE$$

令：$\xi=\frac{E-E_-}{k_BT}$

$$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*k_BT)^{3/2}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}\int_0^{\infty}\xi^{1/2}e^{-\xi}d\xi,\quad n=\frac{2(2\pi m_-^*k_BT)^{3/2}}{h^3}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}$$

引入有效能级密度：$N_-=\frac{2(2\pi m_-^*k_BT)^{3/2}}{h^3}$

电子浓度：$n=N_{-}e^{-\frac{E_{-}-E_F}{k_BT}}$

——单位体积中导电电子数就是如同导带底 E_{-} 处的 N_{-} 个能级所应含有的电子数。

单位体积空穴浓度：$p=\int_{-\infty}^{E_{+}}(1-f(E))N_{+}(E)dE$

$p=N_{+}e^{-\frac{E_F-E_{+}}{k_BT}}$，其中 $N_{+}=\frac{2(2\pi m_{+}^{*}k_BT)^{3/2}}{h^3}$

将 $n=N_{-}e^{-\frac{E_{-}-E_F}{k_BT}}$ 和 $p=N_{+}e^{-\frac{E_F-E_{+}}{k_BT}}$ 相乘得到：$np=N_{-}N_{+}e^{-\frac{E_{-}-E_{+}}{k_BT}}$

—— 在温度不变的情况下：半导体中导带电子越多，空穴越少，反之亦然。

*** N 型半导体中，施主越多，激发到导带中的电子越多，导带中的电子本征跃迁回价带与空穴复合的数目越多。因此，价带中的空穴越少。

3. 杂质激发

如果 N 型半导体主要含有一种施主，施主的能级位置：E_D，施主浓度：N_D，在足够低的温度下，载流子主要是从施主能级激发到导带的电子。

导带中电子的数目就是空的施主能级数目：$n=N_D[1-f(E)]$，$n=N_D[\frac{1}{1+e^{(E_F-E_D)/k_BT}}]$

由 $n=N_{-}e^{-(E_{-}-E_F)/k_BT}$ 消去 E_F 得到：$n=\frac{N_D}{1+\frac{n}{N_{-}}e^{(E_{-}-E_D)/k_BT}}$

其中 $E_{-}-E_D$ 为导带底施主能级的能量差——施主的电离能：$E_i=E_{-}-E_D$

因此有：$\frac{1}{N_{-}}e^{E_i/k_BT}n^2+n=N_D$

导带中电子的数目：$n=\frac{-1+[1+4(\frac{N_D}{N_{-}})e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{\frac{2}{N_{-}}e^{E_i/k_BT}}$

当温度很低时：$k_BT << E_i$，$n \approx (N_- N_D)^{1/2} e^{-E_i/2k_BT}$ —— 只有很少的施主被电离。

当温度足够高时：由于 $N_- = \frac{2(2\pi m_-^* k_BT)^{3/2}}{h^3}$，因此有 $\frac{N_D}{N_-} e^{E_i/k_BT} << 1$

将 $n = \frac{-1+[1+4(\frac{N_D}{N_-})e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{\frac{2}{N_-}e^{E_i/k_BT}}$ 中平方根项展开得到：$n = \frac{-1+[1+2(\frac{N_D}{N_-})e^{E_i/k_BT}+\cdots]}{\frac{2}{N_-}e^{E_i/k_BT}} \approx N_D$

说明施主几乎全部被电离，导带中的电子数接近于施主数。

对于 P 型半导体，受主的能级位置：E_A，受主浓度：N_A，在足够低的温度下，载流子主要是从施主能级激发到导带的电子。

满带中空穴的浓度：$p = \frac{-1+[1+4(\frac{N_A}{N_+})e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{\frac{2}{N_+}e^{E_i/k_BT}}$ ——其中受主的电离能：$E_i = E_A - E_+$

在足够低的温度下：$k_BT << E_i$，$p \approx (N_+ N_A)^{1/2} e^{-E_i/2k_BT}$ —— 只有很少的受主被电离。

4. 本征激发

在足够高的温度时，由满带到导带的电子激发（本征激发）将是主要的。本征激发的特点是每产生一个电子同时将产生一个空穴。有：$n \approx p$

由 $np = N_- N_+ e^{-\frac{E_- - E_+}{k_BT}}$，$n \approx p = \sqrt{N_- N_+} e^{-\frac{E_g}{2k_BT}}$ —— $E_g = E_- - E_+$ 为带隙宽度。

因为：$E_g >> E_i$ —— 本征激发随温度变化更为陡峭

—— 在这个范围里，测量半导体电导率随温度的变化关系，可以分析确定带隙宽度。

§7.4 电导和霍耳效应

1. 半导体电导率

在一般电场情况下，半导体的导电服从欧姆定律：$\vec{j}=\sigma\vec{E}$ —— σ 为电导率

半导体中可以同时有两种载流子，将电流密度写成：$\vec{j}=nq\vec{v}_{-}+pq\vec{v}_{+}$

—— $\vec{v}_{+}$，$\vec{v}_{-}$ 分别为空穴和电子在外场下获得的平均漂移速度

—— 平均漂移速度和外场的关系：$\begin{aligned}\vec{v}_{+}&=\mu_{+}\vec{E}\\ \vec{v}_{-}&=\mu_{-}\vec{E}\end{aligned}$

—— μ_{+}，μ_{-} 是空穴和电子的迁移率 —— 单位电场下载流子的平均漂移速度。

$$\vec{j}=nq\mu_{-}\vec{E}+pq\mu_{+}\vec{E}$$

电导率：$\sigma=nq\mu_{-}+pq\mu_{+}$

载流子的漂移运动是电场加速和半导体中散射的结果。散射来自于晶格振动和杂质，在温度较高时，晶格振动对载流子的散射是主要的，温度较低时，杂质的散射是主要的。迁移率一方面决定于有效质量（加速作用），另一方面决定于散射几率。

在杂质激发的范围，主要是一种载流子导电

所以：$\sigma=\begin{cases}nq\mu_{-} & N\ Semiconductor\\ pq\mu_{+} & P\ Semiconductor\end{cases}$

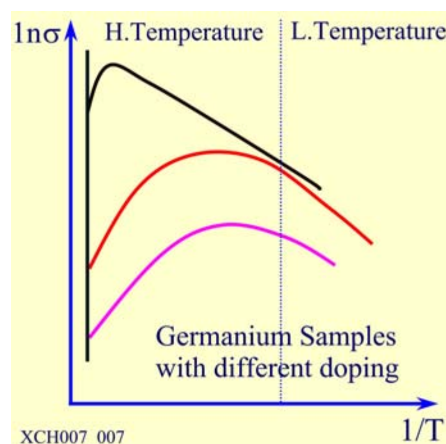


图 XCH007_007 为不同掺杂的 Ge 样品导电率随温度变化的结果。

1） 在低温范围，杂质激发的载流子起主要作用，载流子的数目与掺杂的情况有关。因此不同掺杂样品的导电率是不同的；

2） 在高温范围，本征激发的载流子起主要作用，载流子的数目与掺杂的情况无关，载流子只决定于材料的能带情况，因此导电率趋于一致；

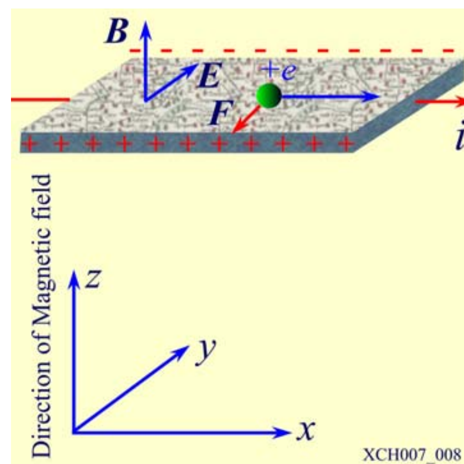
3） 在中间温度区间，温度升高时，导电率反而下降。这是因为杂质已全部被电离，而本征激发还未开始，载流子的数目不在增加，由于晶格散射随温度加强，使得载流子的迁移率下降。

2. 半导体的霍耳效应

如图 XCH007_008 所示，将半导体片置于 XY 平面内，电流沿 X 方向，磁场垂直于半导体片沿 Z 方向。

如果是空穴导电的 P 型半导体，载流子受到的洛伦兹力：$\vec{F} = q\vec{v}\times\vec{B}$，$F_y = -qv_xB_z$

因此在半导体片的两端形成正负电荷的积累，从而产生静电场：E_y



当达到稳恒后，满足关系：$qE_y = qv_xB_z$

电流密度：$j_x = pqv_x$

电场强度：$E_y = \frac{1}{pq}j_xB_z$ —— $\frac{1}{pq}$ ——霍耳系数

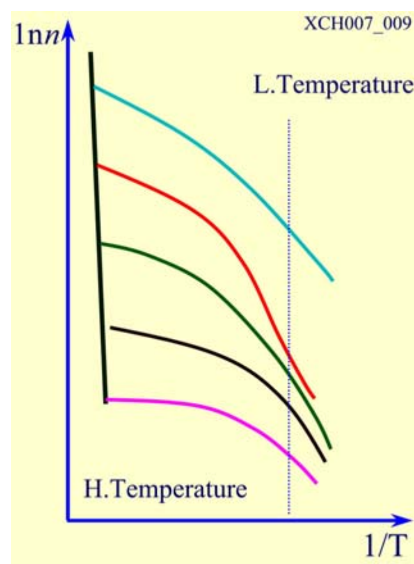
如果是电子导电的 N 半导体：$E_y = -\frac{1}{nq}j_xB_z$

1）半导体的霍耳系数与载流子浓度成反比，所以半导体的霍耳效应比金属强得多；

2）由测量霍耳系数可以直接测得载流子浓度，并且可以确定载流子的种类；霍耳系数为正：空穴导电，霍耳系数为负，电子导电；

3）根据电导和载流子浓度的测量结果，与理论计算的结果进行比较可以获得带隙宽度、杂质电离能和杂质浓度等信息。

如图 XCH007_009 所示为几种不同掺杂 N 型 Ge 半导体样品，根据霍耳效应测得电子浓度温度的变化曲线。



温度较低：在杂质激发的范围，各种样品的电子浓度不同

中间区域：温度的升高电离的所有的施主，本征激发不太明显，曲线表现出比较平坦。

左边温度较高区域：本征激发的载流子开始占主要地位，因此不同掺杂的样品，半导体的载流子数目一致。

§7.5 非平衡载流子

N 型半导体中的主要载流子是电子，同时也有少量的空穴载流子，电子被称为多数载流子——多子。空穴被称为少数载流子——少子。

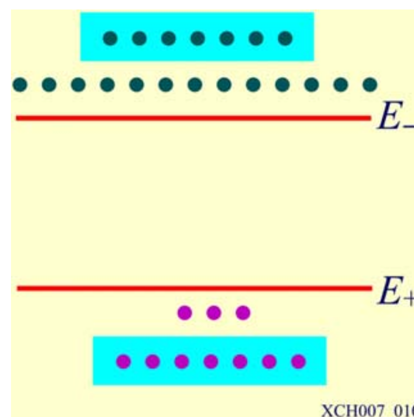
P 型半导体中的主要载流子是空穴，同时也有少量的电子载流子，空穴被称为多数载流子——多子。电子被称为少数载流子——少子。

在热平衡下，半导体中的杂质电子，或价带中的电子通过吸收热能，激发到导带中（载流子的产生），同时电子又可以回落到价带中和空穴发生复合（载流子的复合），最后达到平衡时，载流子的产生率和复合率相等，电子和空穴的浓度有了一定的分布。

电子和空穴的浓度满足：$n_0 p_0 = N_- N_+ e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$ —— 热平衡条件

在外界的影响（光照、电场）作用下，电子和空穴浓度可能偏离平衡值。外界的作用将产生电子—空穴对。此时电子和空穴的浓度变为 n 和 p 。

—— 非平衡载流子：$\Delta n = n - n_0$，$\Delta p = p - p_0$



非平衡载流子是由于外界的作用产生的，撤除外界作用后，载流子又回到了原来热平衡下时的状态。因此从电中性角度来看，非平衡电子和非平衡空穴的浓度相同：

$\Delta n = \Delta p$，如图 XCH_007_010 所示为本征光吸收，电子从价带中激发到导带中，在价带中产生数目相同的空穴。

非平衡载流子对多子和少子的影响

由于多子的数目很大，因此非平衡载流子对多子的影响不明显。一般对少子将产生很大影响。如 N 型半导体掺杂的电子浓度约为 $\sim 10^{15}$，空穴的浓度约为 $\sim 10^{5}$。如果非平衡载流子浓度为 $\sim 10^{10}$ —— 则对少子空穴的导电有很大影响。

在讨论非平衡载流子的问题时，主要关心的是非平衡少数载流子。

1. 非平衡载流子的复合和寿命

在热平衡下，载流子的浓度具有稳定值，通过光照也可以产生载流子 —— 价带中的电子通过本征吸收到导带中。

开始光照时，载流子的产生率增大，同时复合率也增大，载流子的浓度偏离热平衡时的数目。经过

一段时间的光照后，非平衡载流子的浓度具有确定的数目 —— 即此时载流子的产生率和复合率相等，半导体中载流子的浓度到达一个新的平衡。

撤去光照，载流子的复合率大于产生率，经过一段时间后，载流子的浓度又恢复到热平衡下的数值。

$$(n_0, p_0)\big|_T \xrightarrow{\text{Light irradiation}} [n_0 + (\Delta n)_0, p_0 + (\Delta p)_0]\big|_T \xrightarrow{\text{No Light irradiation}} (n_0, p_0)\big|_T$$

载流子的复合是以一个固定概率发生的，可以表示为：

非平衡载流子的复合率 $= \dfrac{\Delta n}{\tau}$ —— 单位时间、单位体积复合的载流子数目。

光照稳定时的非平衡载流子浓度：$(\Delta n)_0$，$(\Delta p)_0$

撤去光照后，非平衡载流子浓度的变化：$\dfrac{d(\Delta n)}{dt} = -\dfrac{\Delta n}{\tau}$

$\Delta n = (\Delta n)_0 e^{-t/\tau}$ —— τ：非平衡载流子的寿命。

非平衡载流子的寿命τ的意义

1）光照可以使半导体的导电率明显增加——光电导效应。τ 决定着变化的光照时，光电导反应的快慢。两个光信号的间隔 $\Delta t > \tau$，可以分辨出相应的电流信号变化，才可以分辨出两个光信号。

2）非平衡载流子的寿命 τ 越大，光电导效应越明显。一是非平衡载流子的浓度减小为平衡值的 $1/e$ 所需要的时间是 τ，显然 τ 越大，非平衡载流子浓度减小的越慢。二是一个非平衡载流子只在 τ 时间里起到增加电导的作用，因此 τ 越大，产生一个非平衡载流子对增加的电导作用越大。

3）非平衡载流子的寿命 τ 对光电导效应有着非常重要的意义，通过测量光电导的衰减，可以确定非平衡载流子的寿命。

4）非平衡载流子的寿命 τ 与半导体材料所含的杂质与缺陷有关，一些含有深能级杂质的材料（Si 中含有 Au 杂质），电子先由导带落回一个空的杂质深能级，然后由杂质深能级落回到价带中空的能级。这些杂质深能级对非平衡载流子起着复合作用，从而降低了非平衡载流子的寿命。因此非平衡载流子的寿命的测量可以鉴定半导体材料晶体质量的常规手段。

2. 非平衡载流子的扩散

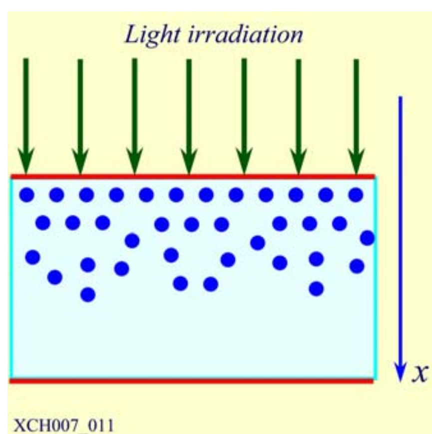
在金属和一般的半导体中，载流子在外场作用下的定向运动形成漂移电流。在半导体中由于载流子浓度的不均匀而形成扩散运动，从而产生扩散电流。

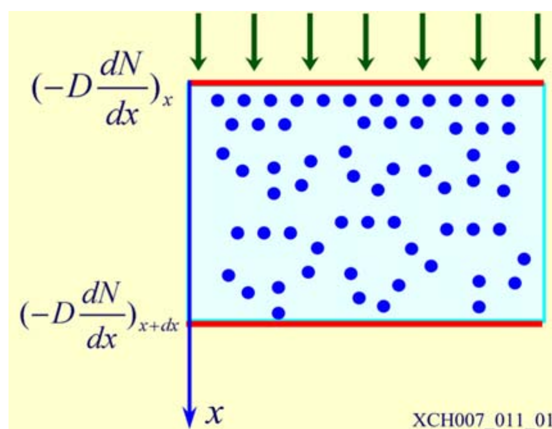
—— 相对于多数载流子，在电场作用下少子产生的漂移电流是微不足道的。

—— 对非平衡少数载流子来说，由于在半导体中产生的载流子浓度不均匀，可以形成明显的的扩散电流。

一维扩散电流的讨论

如图 XCH007_011_01 所示，均匀光照射半导体表面，而且光在表面很薄的一层内被吸收。光产生的非平衡少数载流子通过扩散向体内运动，一边扩散，一边复合。在稳定光照射下，在半导体中建立起稳定的非平衡载流子分布。





非平衡载流子的扩散是热运动的结果，单位时间、通过单位横截面积载流子的数：

扩散流密度：$-D\dfrac{dN}{dx}$ —— $\dfrac{dN}{dx}$：载流子浓度梯度

非平衡少数载流子一边扩散一边复合，形成稳定分布。浓度满足连续方程：$\dfrac{d}{dx}(-D\dfrac{dN}{dx})=\dfrac{N}{\tau}$

$\dfrac{d}{dx}(-D\dfrac{dN}{dx})-\dfrac{N}{\tau}=0$，$\dfrac{N}{\tau}$ —— 载流子的复合率

$\dfrac{d}{dx}(-D\dfrac{dN}{dx})$ ——载流子扩散随位置变化而引起的积累

方程 $\dfrac{d}{dx}(-D\dfrac{dN}{dx})-\dfrac{N}{\tau}=0$ 的通解：$N=Ae^{-x/L}+Be^{x/L}$，$L=\sqrt{D\tau}$

考虑到边界条件：$\begin{cases}x=0\\N=N_0\end{cases}$，$\begin{cases}x\Rightarrow\infty\\N\Rightarrow 0\end{cases}$，得到：$N=N_0e^{-x/L}$

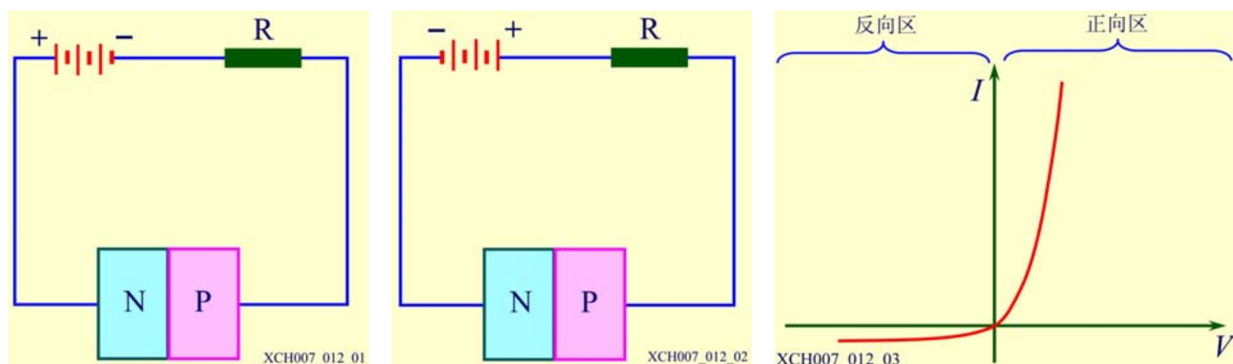
——$L=\sqrt{D\tau}$ 标志着非平衡载流子深入样品的平均距离 —— 扩散长度。

扩散流密度：$-D\frac{dN}{dx}=N_0\frac{D}{L}e^{-x/L}$

§ 7.6 PN 结

PN 结的构成：半导体材料的一部分是 N 型半导体材料，一部分是 P 型半导体材料型。

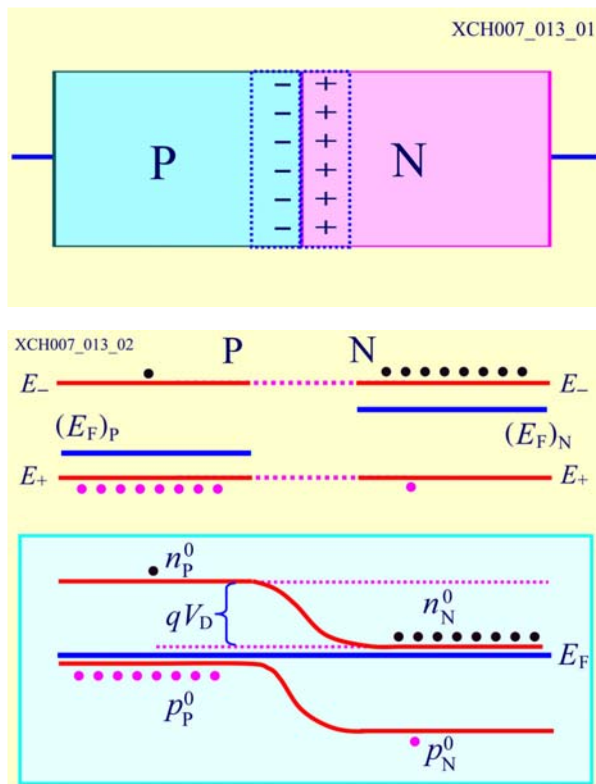
PN 结的性质：单向导电性。电流随电压变化的特性如图 XCH007_012 所示。



1. 平衡 *PN* 结势垒

电子浓度：$n = N_{-} e^{-\frac{E_{-} - E_F}{k_B T}}$ ； 空穴浓度：$p = N_{+} e^{-\frac{E_F - E_{+}}{k_B T}}$

掺杂的 N 半导体材料，在杂质激发的载流子范围，电子的浓度远远大于空穴的浓度，因此费密能级在带隙的上半部，接近导带。而在 P 型半导体材料中，费密能级在带隙的下半部，接近价带。



在半导体中，由 N 型和 P 型材料分别形成两个区，通常称为 N 区和 P 区。由于 N 区和 P 区的费密能级不相等，在两区的接触面，即 *PN* 结处产生电荷的积累，稳定后形成一定的电势差。如图 XCH007_013 所示。

P 区相对于 N 区具有电势差 $-V_D$ ——P 区电子的能量向上移动：qV_D

—— 恰好抵消原来 P 区和 N 区电子费密能级的差别

满足：$qV_D = (E_F)_N - (E_F)_P$

由于半导体中载流子浓度远远低于金属，因此 PN 结处形成的电荷空间分布区域约在微米数量级。

PN 结势垒作用

正负载流子在 PN 结处聚集，在 PN 结内部形成电场——自建场。这个电场对于 N 区的电子和 P 区的空穴是一个势垒。

势垒的作用一方面阻止 N 区大浓度的电子向 P 区扩散，另一方面也阻止 P 区大浓度的空穴向 N 区扩散。平衡 PN 结中是载流子的扩散和漂移运动的相对平衡。

由于扩散和漂移形成平衡电荷分布，满足玻耳兹曼统计规律，N 区和 P 区热平衡下电子浓度分别为：

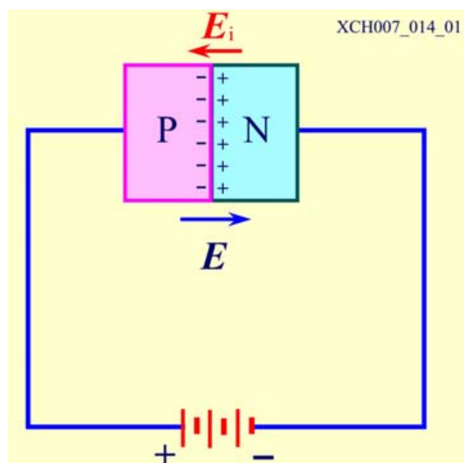
$$n_N^0 = N_- e^{-\frac{E_- - E_F}{k_B T}}, \quad n_P^0 = N_- e^{-\frac{(E_- + qV_D) - E_F}{k_B T}}$$

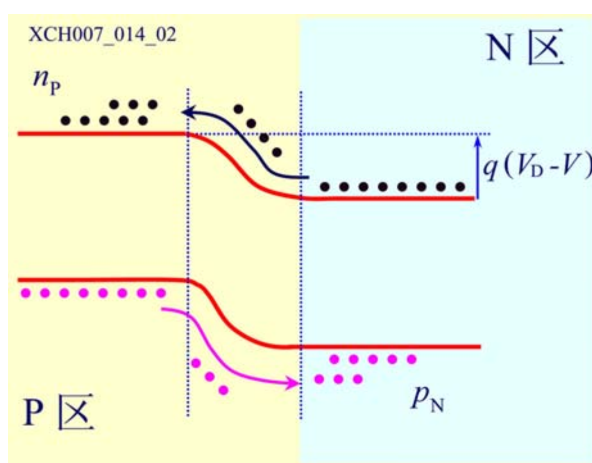
两式相比：$\frac{n_P^0}{n_N^0} = e^{-qV_D/k_BT}$， $n_P^0 = n_N^0 e^{-qV_D/k_BT}$

N 区和 P 区热平衡下空穴浓度之比：$\frac{p_N^0}{p_P^0} = e^{-qV_D/k_BT}$

2. PN 结的正向注入

当 PN 结加有正向偏压—— P 区为正电压，如图 XCH007_014_01~02 所示。外电场与自建场方向相反，外电场减弱 PN 结区的电场，使原有的载流子平衡受到破坏。这种情况下，势垒降低，电子从 N 区扩散到 P 区，空穴从 P 区扩散到 N 区，形成比较显著的正向电流，称为非平衡载流子——称为 PN 结的正向注入。





电流密度的计算

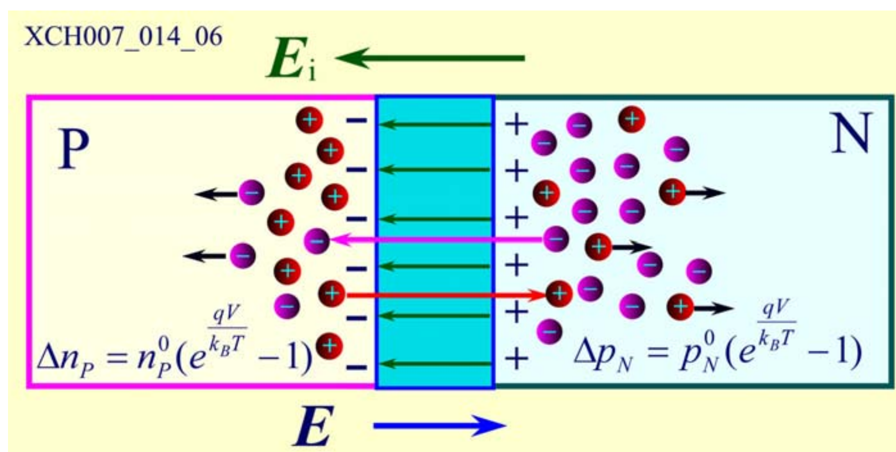
由于正向注入，P 区边界电子的浓度变为 n_P

$n_P = n_N^0 e^{-q(V_D - V)/k_B T}$ 和 $n_P^0 = n_N^0 e^{-qV_D/k_B T}$ 比较

$n_P = n_P^0 e^{qV/k_B T}$ ——外加电场使边界处电子的浓度提高 $e^{qV/k_B T}$ 倍。

边界处非平衡载流子浓度：$n_P - n_P^0 = n_P^0(e^{qV/k_B T} - 1)$

正向注入是电子在 P 区边界积累，同时向 P 区扩散，是非平衡载流子边扩散、边复合形成电流。



—— 如图 XCH007_014_06 所示

应用非平衡载流子流密度 $-D\dfrac{dN}{dx} = N_0 \dfrac{D}{L} e^{-x/L}$

边界处 $x = 0$，$N_0 = n_P^0(e^{qV/k_B T} - 1)$

电子扩散流密度：$n_P^0(e^{qV/k_B T} - 1)\dfrac{D_n}{L_n}$ —— D_n *and* L_n 分别是电子的扩散系数和扩散长度。

注入到 P 区的电子电流密度：$j_n = -q n_P^0(e^{qV/k_B T} - 1)\dfrac{D_n}{L_n}$

在 N 区边界空穴积累，同时向 N 区扩散，也是非平衡载流子边扩散、边复合形成电流。

注入到 N 区的空穴电流密度：$j_p = -q p_N^0(e^{qV/k_B T} - 1)\dfrac{D_p}{L_p}$

PN 结总的电流密度：$j = j_n + j_p = -j_0(e^{qV/k_B T} - 1)$ ——肖克莱方程（W. Shockley）

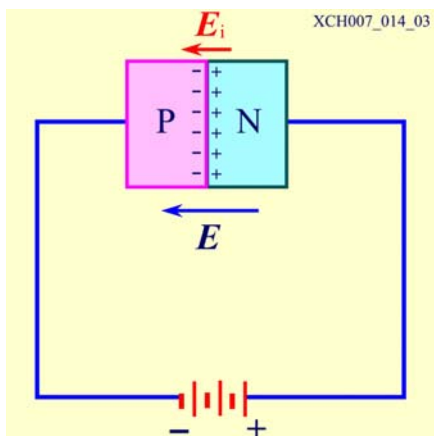
—— $j_0 = q(\frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0)$

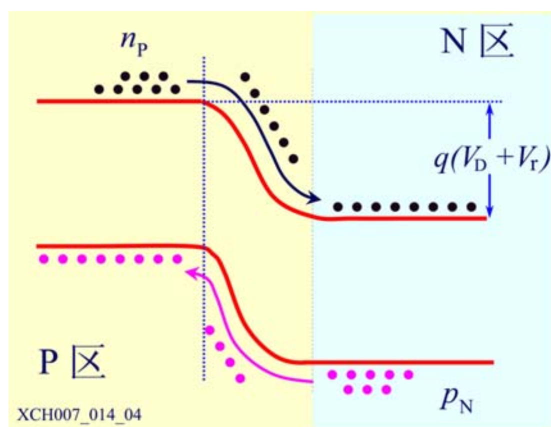
1） 从 $j = j_n + j_p = -j_0(e^{qV/k_BT} - 1)$ 可以看到，当正向电压增加时，电流增加很快；

2） 由 $j_0 = q(\frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0)$ 看出，通过 PN 结的电流与 N 区少子 p_N^0、P 区少子 n_P^0 成正比，如果 N 区掺杂浓度远大于 P 区掺杂浓度，则有：$n_P^0 >> p_N^0$，PN 结电流中将以电子电流为主。

3. PN 结的反向抽取

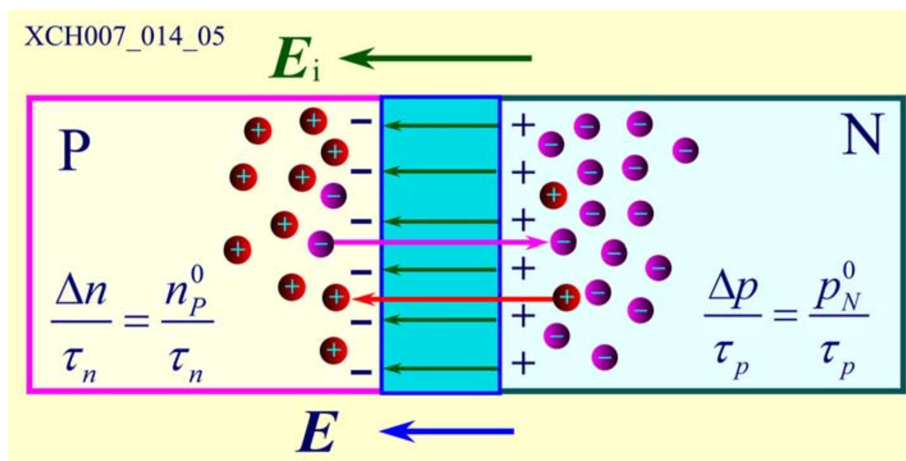
当 PN 结加有反向偏压—— P 区为负电压，外电场与自建场方向相同，势垒增高，载流子的漂移运动超过扩散运动——只有 N 区的空穴和 P 区的电子才能在结区电场的作用下漂移过 PN 结。如图





XCH007_014_03~04 所示。

N 区中的空穴一到达边界即被拉到 P 区，同理 P 区中的电子一到达边界即被拉到 N 区



—— PN 结反向抽取作用，如图 XCH007_014_05 所示。

PN 加有方向电压 $V=-V_r$

势垒变为 $q(V_D+V_r)$

P 区边界电子的浓度：$n_P=n_P^0e^{-qV_r/k_BT}$，$n_P^0e^{-qV_r/k_BT}\Rightarrow 0$ —— 反向抽取使边界少子的浓度减小，

反向电流：$j=q(\frac{D_n}{L_n}n_P^0+\frac{D_p}{L_p}p_N^0)(1-e^{-qV_r/k_BT})$

因为一般情况下：$V_r>>\frac{k_BT}{q}$，$j=j_0=q(\frac{D_n}{L_n}n_P^0+\frac{D_p}{L_p}p_N^0)$ —— 反向饱和电流

扩散速度：$\frac{D_n}{L_n}=\frac{L_n}{\tau_n}$，$\frac{D_p}{L_p}=\frac{L_p}{\tau_p}$

$j_0=q(\frac{n_P^0}{\tau_n}L_n+\frac{p_N^0}{\tau_p}L_p)$ —— $\frac{n_P^0}{\tau_n}$，$\frac{p_N^0}{\tau_p}$ 分别是 P 区和 N 区少数载流子的产生率

P 区少数载流子—— 电子的产生率：$\frac{\Delta n}{\tau_n}=-\frac{n_P^0}{\tau_n}$

N 区少数载流子—— 空穴的产生率：$\frac{\Delta p}{\tau_p}=-\frac{p_N^0}{\tau_p}$

反向饱和电流：$j_0=q(\frac{n_P^0}{\tau_n}L_n+\frac{p_N^0}{\tau_p}L_p)$

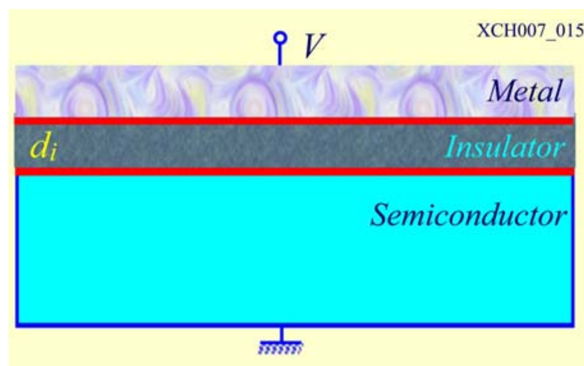
—— 可以看作是厚度为扩散长度的一层内，总的少数载流子产生率乘以电子电荷 q，所以反向电流就是由在 PN 结附近所产生而又有机会扩散到空间电荷区边界的少数载流子形成的。

§ 7.7 金属－绝缘体－半导体和 MOS 反型层

☛ MIS 体系：金属－绝缘体－半导体 —— Metal Insulator Semiconductor

☛ MOS 体系：金属－氧化物－半导体 —— Metal Oxide Semiconductor

—— 是 MIS 结构的一种特殊形式



☛ MOS 有着许多主要的应用

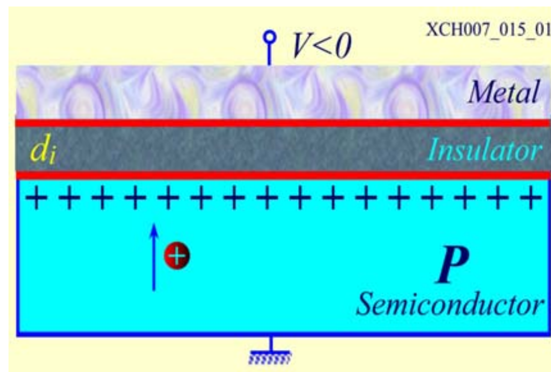
1） 绝缘栅场效应管：存储信息

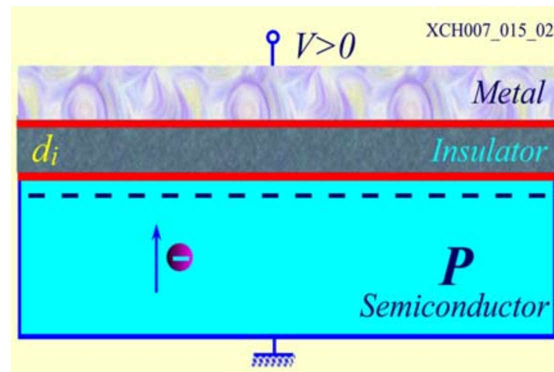
2） 集成电路：计算机 RAM

3） 电荷耦合器件：CCD —— 存储信号、转换信号

☛ MIS 体系的机理

如图XCH007_015 所示，金属层——栅极，半导体接地，两者之间为氧化物（SiO_2~100nm）。以P型半导体为例进行讨论。



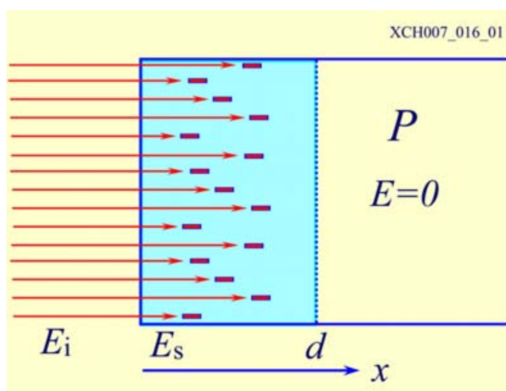


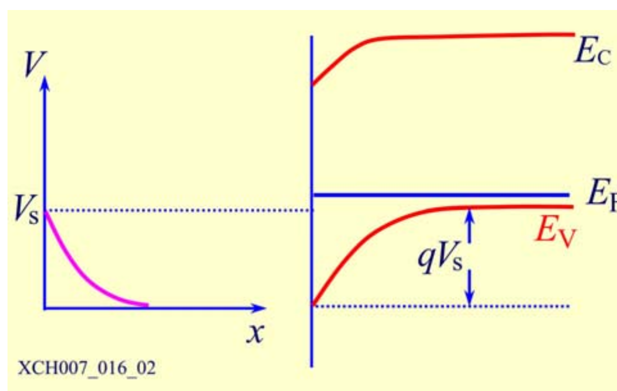
在栅极施加电压为负时，半导体中的空穴被吸收到半导体表面，并在表面处形成带正电荷的空穴积累层。如图 XCH007_015_01 所示。

在栅极施加电压为正时，半导体中的多数载流子——空穴被排斥离开半导体表面，而少数载流子——电离的受主电子则被吸收表面处。如图 XCH007_015_02 所示。

—— 当电压较小时，表现为空穴被排斥而在表面处形成负电荷的耗尽层，带负电的电子为屏蔽栅极正电压，耗尽层具有一定的厚度 d ~微米量级 —— 称为空间电荷区。

如图 XCH007_016_01 所示。空间电荷区存在电场，使该区域电子的能带发生弯曲，对空穴来说形成一个势垒。



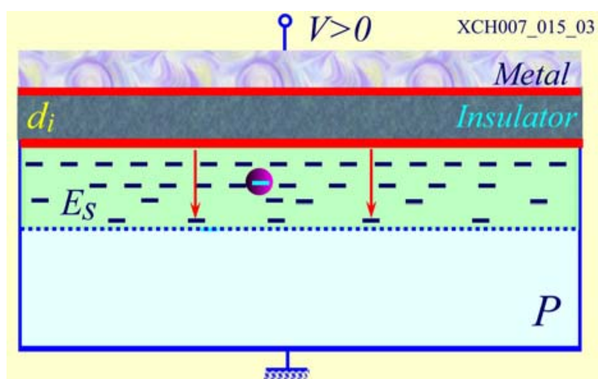


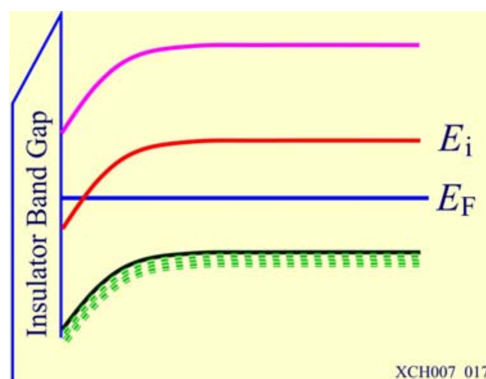
半导体表面 —— $x=0$ 相对于体内 $x>d$ 的电势差称为表面势：V_S。如图 XCH007_016_02 所示。

当栅极正电压增大时，表面势进一步增大，如图 XCH007_017 所示。当表面势足够大时，有可能使表面处的费密能级进入带隙的上半部，此时空间电荷区电子的浓度将要超过空穴的浓度，从而形成电子导电层。如图 XCH007_015_03 所示

空间电荷区的载流子主要为电子，半导体内部的载流子为空穴，因此将该层称为反型层。

形成反型层时的能带如图 XCH007_017 所示。E_i 是半导体的本征费密能级（或体内费密能级），E_F 是表面处的费密能级。当 E_F 在 E_i 之上时，电子的浓度大于空穴的浓度，两者相等时，电子和空穴的浓度相等，当 E_F 在 E_i 之下时，电子的浓度小于空穴的浓度。





☛ 形成反型层的条件

费密能级 E_F 从体内 E_i 之下变成表面时，即在 E_i 之上，两者之差 qV_F 满足：$qV_F=E_i-E_F$

一般形成反型层的条件：$qV_i \geq 2qV_F = 2(E_i-E_F)$ ——此时表面处电子的浓度增加到等于或超过体内空穴的浓度。

☛ N 沟道的形成

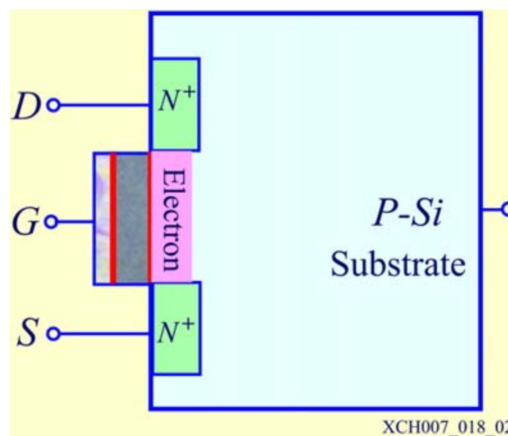
反型层中的电子，一边是绝缘层—— 导带比半导体高出许多，另一边则是空间电荷区电场形成的势

垒，电子实际上被限制在表面附近能量最低的一个狭窄的区域，有时将反型层称为沟道。

P 型半导体的表面反型层是电子构成的，称为 N 沟道。

☛ N 沟道晶体管

如图 XCH007_018_02 所示，在 P 型衬底的 MOS 体系中增加两个 N 型扩散区——源区 S 和漏区 D，构成 N 沟道晶体管。



1) 一般情况下（栅极正向电压很小），源区 S 和漏区 D 被 P 型区隔开，即使在 SD 之间施加一定的电压，由于 SP 和 DP 区构成两个反向 PN 结 —— 只有微弱的 PN 反向结电流。

2) 如果栅极电压达到或超过一定的阈值，在 P 型半导体和氧化物表面处形成反型层——电子的浓度大于体内空穴的浓度，反型层将源区 S 和漏区 D 连接起来，此时在 SD 施加一个电压，则会有明显的电流产生。

3) 通过控制栅极电压的极性和数值，使 MOS 晶体管处于导通和截止状态，源区 S 和漏区 D 之间的电流受到栅极电压的调制 —— 集成电路应用。

§7.8 异质结

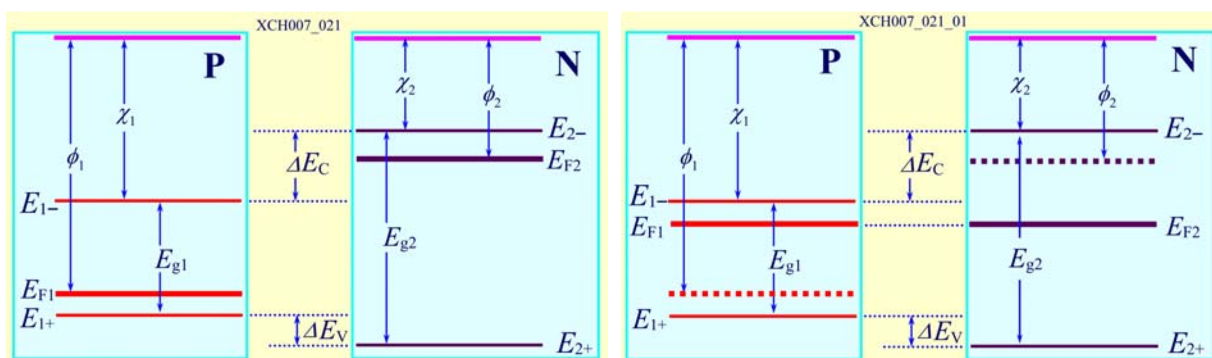
☛ 同质结：由同种半导体材料构成的 N 区或 P 区，形成的 PN 结。如将两块带隙宽度相同、掺杂不同的半导体材料，在一定的条件下生长在一起形成同质结。

☛ 异质结：两种带隙宽度不同的半导体材料生长在同一块单晶上形成的结。

☛ 同型异质结：结的两边导电类型相同：NN，PP 结

☛ 异型异质结：结的两边导电类型不相同：NP，PN 结

—— 对于异型异质结：两种材料的带隙不同，左边为 N 型，右边为 P 型，如图 XCH007_021 所示。



两种半导体材料构成异质结前的能级图如图 XCH007_021 所示。

—— 由于 N 型何 P 型半导体材料的费密能级不同，接触以后 N 型材料中电子流向 P 型材料中，最后达到平衡时，两种材料的费密能级相等。

两种半导体材料构成异质结后的能级图如图 XCH007_021_01 所示。

两种半导体材料组成异质结后，在界面处导带底和价带顶是不连续的，其差值分别为：

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2$$

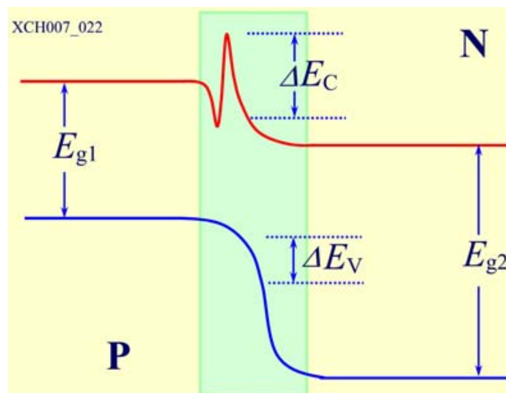
$$\Delta E_V = (\chi_1 + E_{g1}) - (\chi_2 + E_{g2})$$

$$\Delta E_V = E_{g1} - E_{g2} + \Delta E_C$$

☛ PN 结势垒的形成

—— 由于两种材料的费密能级不同，形成异质结时，电子从高费密能级材料流向低费密能级材料，形成 PN 结势垒。形成异质结时，能带在界面处间断，在势垒的一侧出现尖峰，另一侧出现峡谷。

如图 XCH007_022 所示。



☛ 异质结的“注入比”

注入到 P 区的电子电流密度：

$$j_n = -qn_P^0(e^{qV/k_BT}-1)\frac{D_n}{L_n}$$

注入到 N 区的空穴电流密度：$j_p = -qp_N^0(e^{qV/k_BT}-1)\frac{D_p}{L_p}$

热平衡条件：$n_0 p_0 = N_- N_+ e^{-\frac{E_g}{k_BT}}$

同质 PN 结注入比：$\frac{j_n}{j_p} = \frac{D_n L_p}{D_p L_n}\frac{n_P^0}{p_N^0}$，$\frac{j_n}{j_p} = \frac{D_n L_p}{D_p L_n}\frac{N_D}{N_A}$

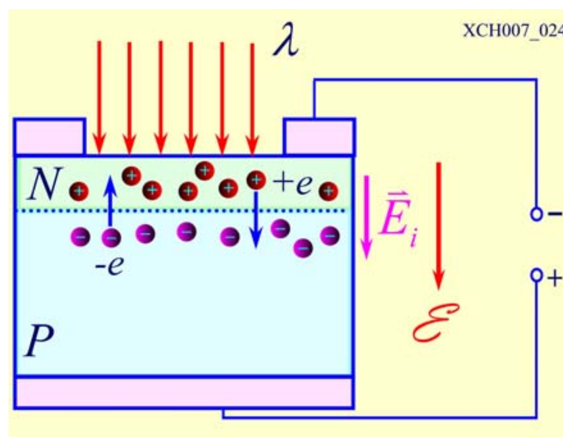
异质 PN 结注入比：$\frac{j_n}{j_p} = \frac{D_n L_p}{D_p L_n}\frac{n_P^0}{p_N^0}$

$$\frac{j_n}{j_p} = \frac{D_n L_p}{D_p L_n}\frac{N_D}{N_A}e^{\frac{(E_g)_N-(E_g)_P}{k_BT}}$$

—— 如果 N 型区的带隙宽度大于 P 型区带隙宽度，即使两边掺杂浓度差不多时，可以获得很高的注入比——决定晶体管的电流放大系数、激光器的注入效率和阈值电流。

☛ 光生伏特效应——太阳能电池

利用扩散掺杂的方法，在 P 型半导体的表面形成一个薄的 N 型层，在光的照射下，在 PN 结及其附近产生大量的电子和空穴对，在 PN 结附近一个扩散长度内，电子－空穴对还没有复合就有可能通过扩散达到 PN 结的强电场区域（PN 结自建电场），电子将运动到 N 型区，空穴将运动到 P 型区，使 N 区带负电、P 区带正电，在上下电极产生电压 —— 光生伏特效应。如图 XCH007_024 所示。

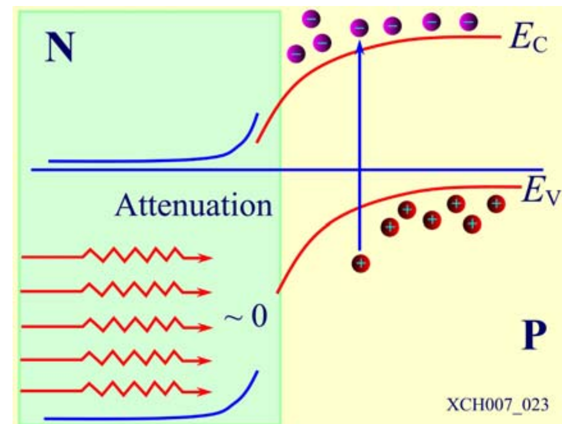


☛ 异质结的“窗口效应”

光子能量小于宽带隙的 N 型层，即 $h\nu < (E_g)_N$，可以透过 N 型层，在带隙较窄的 P 型层被吸收。

—— 异质结的“窗口效应”

用同质 PN 结制作光电池，入射光的大部分在表面一层被吸收，由于表面缺陷引起的表面复合和高掺杂层中载流子寿命低等因素，使得一些电子－空穴对不能到达强电场以前，就发生了复合，降低了太阳能电池的效率。利用异质结的窗口效应，可以有效地减小电子－空穴的复合率，提高太阳能电池的光电转换效率。如图 XCH007_023 所示。



PART ONE 填空问题

Q01_01_001 原胞中有 p 个原子。那么在晶体中有 3 支声学波和 $3p-3$ 支光学波？

Q01_01_002 按结构划分，晶体可分为 7 大晶系，共 14 布喇菲格子?

Q01_01_004 面心立方原胞的体积为 $\Omega=\frac{1}{4}a^3$；其第一布里渊区的体积为 $\Omega^*=\frac{4(2\pi)^3}{a^3}$

Q01_01_005 体心立方原胞的体积为 $\Omega=\frac{a^3}{2}$；第一布里渊区的体积为 $\Omega^*=\frac{2(2\pi)^3}{a^3}$

Q01_01_006 对于立方晶系，有简单立方、体心立方和面心立方三种布喇菲格子。

Q01_01_007 金刚石晶体是复式格子，由两个面心立方结构的子晶格沿空间对角线位移 1／4 的长度套构而成，晶胞中有 8 个碳原子。

Q01_01_008 原胞是最小的晶格重复单元。对于布喇菲格子，原胞只包含 1 个原子；

Q01_01_009 晶面有规则、对称配置的固体，具有长程有序特点的固体称为晶体；在凝结过程中不经过结晶（即有序化）的阶段，原子的排列为长程无序的固体称为非晶体。由晶粒组成的固体，称为多晶。

Q01_01_010 由完全相同的一种原子构成的格子，格子中只有一个原子，称为布喇菲格子。满足 $\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j=2\pi\delta_{ij}\begin{cases}=2\pi & (i=j)\\ =0 & (i\neq j)\end{cases}$ 关系的 $\vec{b}_1,\vec{b}_2,\vec{b}_3$ 为基矢，由 $\vec{G}_h=h_1\vec{b}_1+h_2\vec{b}_2+h_2\vec{b}_3$ 构成的格子，称作倒格子。 由若干个布喇菲格子相套而成的格子，叫做复式格子。其原胞中有两个以上的原子。

Q01_03_001 由 N 个原胞构成的晶体，原胞中有 l 个原子，晶体共有 $3lN$ 个独立振动的正则频率。

Q01_03_002 声子的角频率为 ω，声子的能量和动量表示为 $\hbar\omega$ 和 $\hbar\vec{q}$。

Q01_03_003 光学波声子又可以分为纵光学波声子和横光学波声子，它们分别被称为极化声子和电磁声子

Q01_03_004 一维复式原子链振动中，在布里渊区中心和边界，声学波的频率为

$\omega_1=\begin{cases}(\frac{2\beta}{M})^{\frac{1}{2}}, & q=\pm\frac{\pi}{2a}\\ 0, & q\to 0\end{cases}$；光学波的频率 $\omega_2=\begin{cases}(\frac{2\beta}{\mu})^{\frac{1}{2}} & q\to 0\\ (\frac{2\beta}{m})^{\frac{1}{2}} & q=\pm\frac{\pi}{2a}\end{cases}$

Q01_04_001 金属的线度为 L，一维运动的自由电子波函数 $\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$；能量 $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$；

波矢的取值 $k=\frac{2\pi n}{L}$

Q01_04_002 电子在三维周期性晶格中波函数方程的解具有 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 形式？式中 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 在晶格平移下保持不变。

Q01_04_003 如果一些能量区域中，波动方程不存在具有布洛赫函数形式的解，这些能量区域称为禁带，即带隙；能带的表示有扩展能区图式法、简约布里渊区图式法、周期性能区图式法三种图式。

Q01_04_004 在能量标度下，费米自由电子气系统的态密度 $N(E)=CE^{\frac{1}{2}}$。

Q01_04_005 在动量标度下，费米自由电子气系统的态密度 $N(\vec{k})=\frac{V_c}{4\pi^3}$。

Q01_04_006 电子占据了一个能带中所有的状态，称该能带为满带；没有任何电子占据（填充）的能带，称为空带；导带以下的第一个满带，或者最上面的一个满带称为价带；最下面的一个空带称为导带；两个能带之间，不允许存在的能级宽度，称为带隙。

Q01_04_007 能带顶部电子的有效质量为 负 （填写正，或负）；能带底部电子的效质量为 正 （填写正，或负）。

Q01_06_001 温度升高，金属的导电率减小，半导体的导电率增大。对于金属，温度越高，金属中的晶格振动对电子的散射作用越大。而在半导体中则是有更多的电子从价带激发到导带中。

Q01_06_002 自由电子气系统的费米能级为 E_F^0，k 空间费米半径 $k_F=\frac{\sqrt{2mE_F^0}}{\hbar}$；

电子的平均能量 $E_{Kin}=\frac{3}{5}E_F^0$

Q01_06_003 温度为 $0\,K$ 时，N 个自由电子构成的三维自由电子气，体系的能量 $\overline{E}_0=\frac{3}{5}NE_F^0$

Q01_07_001 N 型半导体主要含有一种施主，如果施主的能级是 E_D，施主浓度为 N_D，在足够低的温度下，载流子主要是从施主能级激发到导带的电子。当温度很低时，只有很少的施主被电离。当温度足够高时，施主几乎全部被电离，导带中的电子数接近于施主数。

PART TWO 简述问题

Q02_02_001 原子结合成晶体时，原子的价电子产生重新分布，从而产生不同的结合力，分析离子性、共价性、金属性和范德瓦耳斯性结合力的特点。

☛ 离子性结合：正、负离子之间靠库仑吸引力作用而相互靠近，当靠近到一定程度时，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层的电子云的交迭会产生强大的排斥力。当排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体；

☛ 共价性结合：靠两个原子各贡献一个电子，形成所谓的共价键；

☛ 金属性结合：组成晶体时每个原子的最外层电子为所有原子所共有，因此在结合成金属晶体时，失去了最外层（价）电子的原子实“沉浸”在由价电子组成的“电子云”中。在这种情况下，电子云和原子实之间存在库仑作用，体积越小电子云密度越高，库仑相互作用的库仑能愈低，表现为原子聚合起来的作用。

☛ 范德瓦耳斯性结合：惰性元素最外层的电子为 8 个，具有球对称的稳定封闭结构。但在某一瞬时由于正、负电中心不重合而使原子呈现出瞬时偶极矩，这就会使其它原子产生感应极矩。非极性分子晶体就是依靠这瞬时偶极矩的互作用而结合的。

Q02_03_001 什么是声子？

☛ 晶格振动的能量量子。在晶体中存在不同频率振动的模式，称为晶格振动，晶格振动能量可以用声子来描述，声子可以被激发，也可以湮灭。

Q02_03_002 什么是固体比热的德拜模型？并简述计算结果的意义。

☛ 德拜提出以连续介质的弹性波来代表格波，将布喇菲晶格看作是各向同性的连续介质，有 1 个纵波和 2 个独立的横波。

计算结果表明低温极限下：$C_V(T/\Theta_D)=\dfrac{12\pi^4}{15}R(\dfrac{T}{\Theta_D})^3$ —与温度的 3 次方成正比。

温度愈低，德拜近似愈好，说明在温度很低时，只有长波格波的激发是主要的。

Q02_03_003 什么是固体比热的爱因斯坦模型？并简述计算结果的意义。

☛ 对于有N个原子构成的晶体，晶体中所有的原子以相同的频率ω_0振动。

计算结果表明温度较高时：$C_V \cong 3Nk_B$ —— 与杜隆－珀替定律一致。

温度非常低时：$C_V=3Nk_B(\dfrac{\hbar\omega_0}{k_BT})^2e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}}$ ——按温度的指数形式降低，与实验结果$C_V=AT^3$不符。

爱因斯坦模型忽略了各格波的频率差别。

Q02_04_001 根据能带理论简述金属、半导体和绝缘体的导电性；

☛ 对于金属：电子在能带中的填充可以形成不满带，即导带，因此它们一般是导体。对于半导体：从能带结构来看与绝缘体的相似，但半导体禁带宽度较绝缘体的窄，依靠热激发即可以将满带中的电子激发到导带中，因而具有导电能力。

☛ 对于绝缘体：价电子刚好填满了许可的能带，形成满带。导带和价带之间存在一个很宽的禁带，所以在电场的作用下没有电流产生。

Q02_04_002 简述近自由电子近似模型、方法和所得到的主要结论。

☛ 考虑金属中电子受到粒子周期性势场的作用，假定周期性势场的起伏较小。作为零级近似，可以用势场的平均值代替离子产生的势场：$\overline{V}=V(\vec{r})$。周期性势场的起伏量$V(\vec{r})-\overline{V}=\Delta V$ 作为微扰来处理。当两个由相互自由的矩阵元状态$\vec{k}$ 和$\vec{k}'=\vec{k}+\vec{G}_n$ 的零级能量相等时，一级修正波函数和二级能量修正趋于无穷大。

即：$\left|\vec{k}\right|^2=\left|\vec{k}+\vec{G}_n\right|^2$，或者$\vec{G}_n\cdot(\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{G}_n)=0$，在布里渊区的边界处，能量发出突变，形成一系列的能带。

Q02_04_003 简述紧束缚近似模型的思想和主要结论。

☛ 紧束缚近似方法的思想：电子在一个原子（格点）附近时，主要受到该原子势场的作用，而将其它原子（格点）势场的作用看作是微扰，将晶体中电子的波函数近似看成原子轨道波函数的线性组合，这样可以得到原子能级和晶体中能带之间的关系。

一个原子能级ε_i对应一个能带，不同的原子能级对应不同的能带。当原子形成固体后，形成了一系列的能带。

能量较低的能级对应内层电子，其轨道较小，原子之间内层电子的波函数相互重叠较少，所以对应的能带较窄。

能量较高的能级对应外层电子，其轨道较大，原子之间外层电子的波函数相互重叠较多，所以对应的能带较宽。

Q02_05_001 什么是空穴？

☛ 一个空的$\vec{k}_1$状态的近满带中所有电子运动形成的电流和一个带正电荷e，以$\vec{k}_1$状态电子速度$\vec{v}_e(\vec{k}_1)$运动的粒子所产生的电流相同。这个空状态称为空穴。

Q02_05_002 将粒子看作是经典粒子时，它的速度和运动方程是什么？

☛ 电子状态变化基本公式：$\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}=\vec{F}$；电子的速度：$\vec{v}_k=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

Q02_05_003 简述导带中的电子在外场作用下产生电流的原因。

☛ 导带中只有部分状态被电子填充，外场的作用会使布里渊区的状态分布发生变化。所有的电子状态以相同的速度沿着电场的反方向运动，但由于能带是不满带，逆电场方向上运动的电子较多，因此产生电流。

Q02_05_004 简述满带中的电子在外场作用下不产生电流的原因。

☛ 有外场 E 时，所有的电子状态以相同的速度沿着电场的反方向运动。在满带的情形中，电子的运动不改变布里渊区中电子的分布。所以在有外场作用的情形时，满带中的电子不产生宏观的电流。

Q02_06_001 从电子热容量子理论简述金属中的电子对固体热容的贡献。

☛ 在量子理论中，大多数电子的能量远远低于费密能量 E_F^0，由于受到泡利原理的限制不能参与热激发，只有在 E_F^0 附近约 $\sim k_B T$ 范围内电子参与热激发，对金属的热容量有贡献。计算结果表明电子的热容量与温度一次方成正比。

Q02_06_002 为什么温度较高时可以不考虑电子对固体热容量的贡献？

☛ 在量子理论中，大多数电子的能量远远低于费密能量 E_F^0，由于受到泡利原理的限制不能参与热激发，只有在 E_F^0 附近约 $\sim k_B T$ 范围内电子参与热激发，对金属的热容量有贡献。在一般温度下，晶格振动的热容量要比电子的热容量大得多；在温度较高下，热容量基本是一个常数。

Q02_06_003 为什么温度较低时可以必须考虑电子对固体热容量的贡献？

☛ 在低温范围下，晶格振动的热容量按温度的 3 次方趋于零，而电子的热容量与温度 1 次方成正比，随温度下降变化比较缓慢，此时电子的热容量可以和晶格振动的热容量相比较，不能忽略。

Q02_06_004 为什么在绝对零度时，金属中的电子仍然具有较高的能量？

☛ 温度 $T=0$ 时：电子的平均能量（平均动能）：$E_{Kin}=\frac{3}{5}E_F^0$，电子仍具有相当大的平均能量。因为电子必须满足泡利不相容原理，每个能量状态上只能容许两个自旋相反的电子。这样所有的电子不可能都填充在最低能量状态。

Q02_06_005 简述研究金属热容量的意义，并以过渡元素 Mn、Fe、Co 和 Ni 具有较高的电子热容量为例说明费密能级附近能态密度的情况。

☛ 许多金属的基本性质取决于能量在 E_F 附近的电子，电子的热容量 $C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_B T)]k_B$ 与 $N(E_F^0)$ 成正比，由电子的热容量可以获得费米面附近能态密度的信息。

过渡元素 Mn、Fe、Co 和 Ni 具有较高的电子热容量，反映了它们在费米面附近具有较大的能态密度。

过渡元素的特征是 d 壳层电子填充不满，从能带理论来分析，有未被电子填充满的 d 能带。由于原子的 d 态是比较靠内的轨道，在形成晶体时相互重叠较小，因而产生较窄的能带，加上的轨道是 5 重简并的，所以形成的 5 个能带发生一定的重叠，使得 d 能带具有特别大的能态密度。过渡金属只是部分填充 d 能带，所以费密能级位于 d 能带内。

Q02_06_006 简述金属接触电势差的形成？

☛ 两块不同的金属 A 和 B 相互接触，由于两块金属的费米能级不同，当相互接触时可以发生电子交换，电子从费米能级较高的金属流向费米能级较低的金属，使一块金属的接触面带正电（电子流

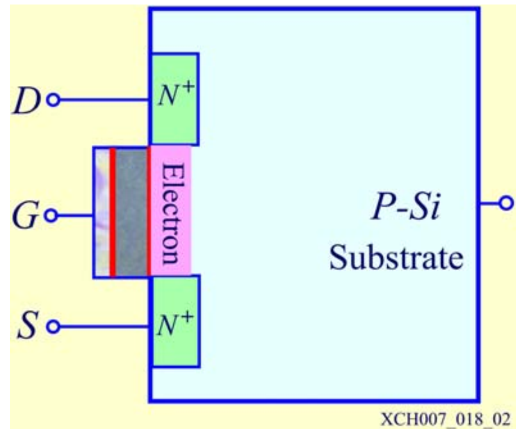
出的金属），使另一块金属的接触面带负电（电子流入的金属），当两块金属达到平衡后，具有相同的费米能级，电子不再流动交换。因此在两块金属中产生了接触电势差。

Q02_07_001 以对 Si 掺入 As 后形成的 N 型半导体为例，简述掺杂对半导体导电能力的影响。

☛ 对纯的半导体材料掺入适当的杂质，也能提供载流子。在 Si 掺入 As 后形成的 N 型半导体，杂质在带隙中提供带有电子的能级，能级略低于导带底的能量，和价带中的电子相比较，很容易激发到导带中形成电子载流子。

Q02_07_002 如图 XCH007_018_02 所示，简述 N 沟道晶体管的工作原理。

☛ 栅极电压很小时，源区 S 和漏区 D 被 P 型区隔开，即使在 SD 之间施加一定的电压，但由于 SP 和 DP 区构成两个反向 PN 结，因此只有微弱的 PN 反向结电流。



如果栅极电压达到或超过一定的阈值，在 P 型半导体和氧化物表面处形成反型层——电子的浓度大于体内空穴的浓度，反型层将源区 S 和漏区 D 连接起来，此时在 SD 施加一个电压，则会有明显的电流产生。

通过控制栅极电压的极性和数值，使 MOS 晶体管处于导通和截止状态，源区 S 和漏区 D 之间的电流受到栅极电压的调制——集成电路应用。

Q02_07_003 半导体本征边吸收光的波长为多少？

☛ 本征光吸收光子的能量满足：$\hbar\omega \geq E_g$，$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$，$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \geq E_g$，长波极限：$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar c}{E_g}$ ——本征吸收边。

Q02_07_004 简述半导体本征激发的特点。

☛ 在足够高的温度时，由满带到导带的电子激发（本征激发）将是主要的。本征激发的特点是每产生一个电子同时将产生一个空穴：有：$n \approx p$

由 $np = N_- N_+ e^{-\frac{E_- - E_+}{k_B T}}$，$n \approx p = \sqrt{N_- N_+} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$，其中 $E_g = E_- - E_+$ 为带隙宽度。

因为：$E_g >> E_i$，因此本征激发随温度变化更为陡峭。在这个范围里，测量和分析载流子随温度的变化关系，可以确定带隙宽度。

Q02_07_005 什么是非平衡载流子？

☛ 在热平衡下，半导体中的杂质电子，或价带中的电子通过吸收热能，激发到导带中（载流子的产生），同时电子又可以回落到价带中和空穴发生复合（载流子的复合），最后达到平衡时，载流子的产生率和复合率相等，电子和空穴的浓度有了一定的分布。

电子和空穴的浓度满足：$n_0 p_0 = N_- N_+ e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$

在外界的影响作用下，电子和空穴浓度可能偏离平衡值。如本征光吸收将产生电子一空穴对。

即有：$\Delta n = n - n_0$，$\Delta p = p - p_0$ ——称为非平衡载流子

Q02_07_006 以在 P 型材料形成的 PN 结为例，简述光生伏特效应?

☛ 利用扩散掺杂的方法，在 P 型半导体的表面形成一个薄的 N 型层，在光的照射下，在 PN 结及其附近产生大量的电子和空穴对，在 PN 结附近一个扩散长度内，电子－空穴对还没有复合就有可能通过扩散达到 PN 结的强电场区域（PN 结自建电场），电子将运动到 N 型区，空穴将运动到 P 型区，使 N 区带负电、P 区带正电，在上下电极产生电压 —— 光生伏特效应。

Q02_07_007 什么是异质结的窗口效应？

☛ 光子能量小于宽带隙的 N 型层，即 $h\nu < (E_g)_N$，可以透过 N 型层，在带隙较窄的 P 型层被吸收。

用同质 PN 结制作光电池，入射光的大部分在表面一层被吸收，由于表面缺陷引起的表面复合和高掺杂层中载流子寿命低等因素，使得一些电子－空穴对不能到达强电场以前，就发生了复合，降低了太阳能电池的效率。利用异质结的窗口效应，可以有效地减小电子－空穴的复合率，提高太阳能电池的光电转换效率。

Q02_07_008 对于掺杂的 N 型半导体在热平衡下，为什么导带中电子的浓度越高，价带中空穴的浓度越低？

☛ 半导体中的电子和金属中的电子一样服从费密——狄拉克统计。

导带中电子浓度：$n = N_- e^{-\frac{E_- - E_F}{k_B T}}$ 和价带中空穴浓度：$p = N_+ e^{-\frac{E_F - E_+}{k_B T}}$ ，$np = N_- N_+ e^{-\frac{E_- - E_+}{k_B T}}$

在 N 型半导体中，施主越多，激发到导带中的电子越多，电子跃迁与价带中空穴发生复合的几率越大，因此满带中的空穴越少。

Q02_07_009 什么是本征光吸收跃迁和电子－空穴复合发光？

☛ 本征光吸收：光照可以将价带中的电子激发到导带中，形成电子一空穴对，这一过程称为本征光吸收。电子－空穴对复合发光是本征光吸收的逆过程，即导带底部的电子跃迁到价带顶部的空能级，发出能量约为带隙宽度的光子。

Q02_07_010 为什么半导体掺杂可以提高其导电能力？

☛ 理想的半导体材料是没有缺陷或没有杂质，半导体中的载流子只能是激发到导带中的电子和价带中的空穴。对纯的半导体材料掺入适当的杂质，也能提供载流子。因此实际的半导体中除了与能带对应的电子共有化状态以外，还有一些电子可以为杂质或者缺陷原子所束缚，束缚电子具有确定的能级，杂质能级位于带隙中接近导带的位置，在一般温度下即可被激发到导带中，从而对半导体的导电能力产生大的影响。

Q02_07_011 什么是 P 型和 N 型半导体？

☛ 根据掺杂元素对导电的不同影响，杂质态可分为两种类型。

杂质在带隙中提供带有电子的能级，能级略低于导带底的能量，和价带中的电子相比较，很容易激发到导带中，称为电子载流子。主要含有施主杂质的半导体，主要依靠施主热激发到导带的电子导电——N 型半导体。

杂质提供带隙中空的能级，电子由价带激发到受主能级要比激发到导带容易的多。主要含有受主杂质的半导体，因价带中的一些电子被激发到施主能级，而在价带中产生许多空穴，主要依靠这些空穴导电——P 型半导体。

Q02_07_012 半导体中掺入深能级杂质，对半导体的导电有何影响？

☛ 1) 可以成为有效复合中心，大大降低载流子的寿命；2) 可以成为非辐射复合中心，影响半导体的发光效率；3) 可以作为补偿杂质，大大提高半导体材料的电阻率。

Q02_07_013 以在 Ge 半导体掺入 As 为例，简述为什么类氢杂质能级的施主能级位于导带附近？

☛ 一个第IV族元素Ge（4 价元素）被一个第V族元素As（5 价元素）所取代的情形，As原子和近邻的Ge原子形成共价键后尚剩余一个电子。因为共价键是一种相当强的化学键，束缚在共价键上的电子能量很低，从能带的角度来说，就是处于价带中的电子。多余一个电子受到As^+离子静电吸引，其束缚作用是相当微弱的，在能带图中，它位于带隙之中，且非常接近导带底。这个电子只要吸收很小的能量，就可以从带隙跃迁到导带中成为电子载流子。

PART THREE 计算题

Q03_01_001 证明：体心立方晶格的倒格子是面心立方；面心立方晶格的倒格子是体心立方

☛ 由倒格子定义：$\vec{b}_1 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_2 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_3 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$

体心立方晶格原胞基矢：$\vec{a}_1 = \dfrac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}),\quad \vec{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}),\quad \vec{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$

体心立方晶格原胞体积：$\Omega = \dfrac{1}{2}a^3$

倒格子基矢：

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \times \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$= \frac{2\pi}{\Omega} \cdot \frac{a^2}{4}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \times (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k})$$

同理：$\vec{b}_2 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k})$；$\vec{b}_3 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$

可见由$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$为基矢构成的格子为面心立方格子。

面心立方格子原胞基矢：$\vec{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}),\quad \vec{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}),\quad \vec{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$

面心立方格子原胞体积：$\Omega = \dfrac{1}{4}a^3$

倒格子基矢：$\vec{b}_1 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$，$\vec{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$

同理 $\vec{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$，$\vec{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$

可见由$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$为基矢构成的格子为体心立方格子。

Q03_01_002 证明倒格子原胞体积为$\dfrac{(2\pi)^3}{v_c}$，其中v_c为正格子原胞的体积。

☛ 倒格子基矢$\vec{b}_1 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_2 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_3 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$

倒格子体积：$v_c^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_c^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$

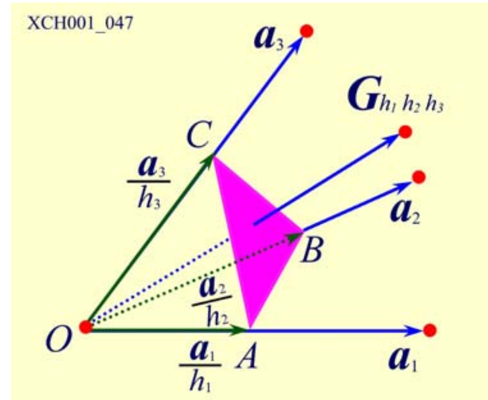
$$\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$$

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2]\vec{a}_1 - [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_1]\vec{a}_2 = \Omega\, \vec{a}_1$$

$$v_c^* = \frac{(2\pi)^3}{v_c^*} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{v_c}$$

Q03_01_003 证明：倒格子矢量 $\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ 垂直于密勒指数为 $(h_1h_2h_3)$ 的晶面系

☛ 因为 $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$，$\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$



如图 XCH_001_047 所示。

$$\overrightarrow{CA} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} - \frac{\vec{a}_3}{h_3},\ \overrightarrow{CB} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_3}{h_3}$$

很容易证明：$\vec{G}_{h_1h_2h_3} \cdot \overrightarrow{CA} = 0,\quad \vec{G}_{h_1h_2h_3} \cdot \overrightarrow{CB} = 0$

即 $\vec{G}$ 与晶面系 $(h_1h_2h_3)$ 正交。

Q03_01_004 如果基矢 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 构成简单正交系，证明晶面族 (hkl) 的面间距为：

$$d = \frac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}}$$

并说明面指数简单的晶面，其面密度比较大，容易解理。

☛ 对于简单正交系：$\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$，原胞的基矢：$\vec{a}_1 = a\vec{i}$，$\vec{a}_2 = b\vec{j}$，$\vec{a}_3 = c\vec{k}$

倒格子基矢：$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$；$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$

将 $\vec{a}_1 = a\vec{i}$，$\vec{a}_2 = b\vec{j}$，$\vec{a}_3 = c\vec{k}$ 代入倒格子的定义式得：$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$，$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}\vec{j}$，$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\vec{k}$

倒格子矢量 $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$，$\vec{G} = h\frac{2\pi}{a}\vec{i} + k\frac{2\pi}{b}\vec{j} + l\frac{2\pi}{c}\vec{k}$

晶面族 (hkl) 的面间距：$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \frac{2\pi}{|h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3|}$，$d = \frac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}}$

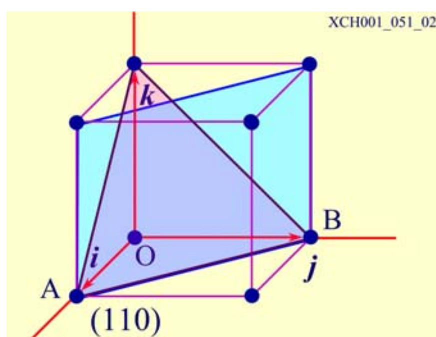
面指数越简单的晶面，其晶面的间距越大，晶面上格点的密度越大，这样的晶面越容易解理。

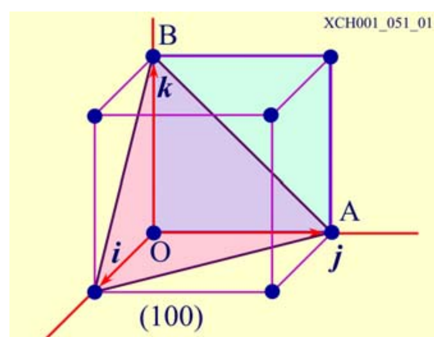
Q03_01_005 指出立方晶格（111）面与（100）面，（111）面与（110）面的交线的晶向。

☛ 如图 XCH_001_051_01 所示（111）面与（100）面的交线的晶向为 $\overrightarrow{AB}$

将 $\overrightarrow{AB}$ 平移，A 点到原点 O，B 点的位矢：$\vec{R}_B = -a\vec{j} + a\vec{k}$

因此，（111）面与（100）面的交线的晶向：$\overrightarrow{AB} = -a\vec{j} + a\vec{k}$ —— $[0\,\bar{1}\,1]$



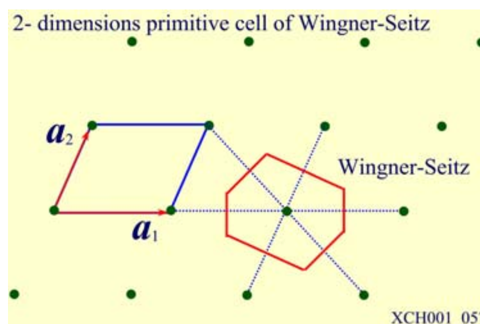


如图 XCH_001_051_02 所示（111）面与（110）面的交线的晶向 $\overrightarrow{AB}$

将 $\overrightarrow{AB}$ 平移，A 点到原点 O，B 点的位矢：$\vec{R}_B = -a\vec{i} + a\vec{j}$

因此，（111）面与（110）面的交线的晶向：$\overrightarrow{AB} = -a\vec{i} + a\vec{j}$ —— $[\bar{1}\,1\,0]$

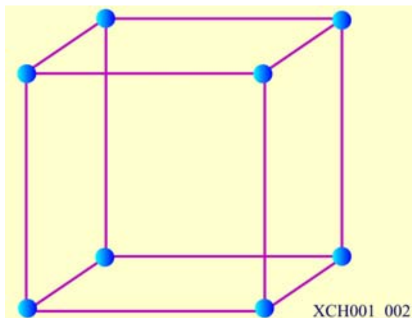
Q03_01_006 试做出简单立方晶格、面心立方晶格和体心立方晶格的维格纳—塞茨原胞(Wingner-Seitz)。

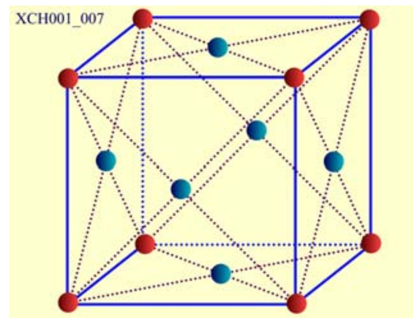


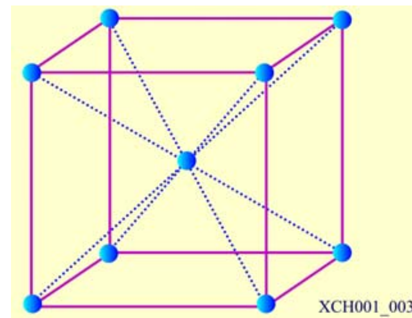
维格纳—塞茨原胞：由某一个格点为中心，做出最近各点和次近各点连线的中垂面，这些所包围的空间为维格纳—塞茨原胞。如图所示为一种二维格子的维格纳—塞茨原胞。

简单立方、面心立方晶格和体心立方晶格如图 XCH001_002、007 和 003 所示。

简单立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 6 个近邻格点连线的垂直平分面围成的立正方体。

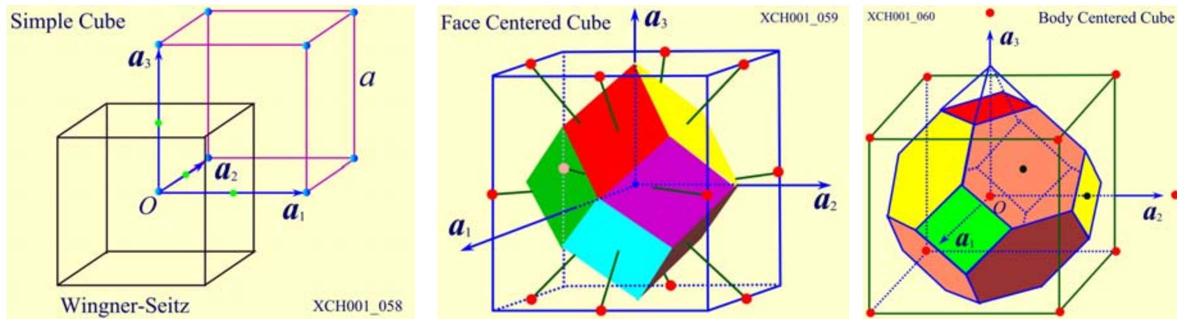






如图 XCH001_058 所示。

面心立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 12 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正十二面体。如图 XCH001_059 所示。



体心立方格子的维格纳—塞茨原胞为原点和 8 个近邻格点连线的垂直平分面围成的正八面体，和沿立方轴的 6 个次近邻格点连线的垂直平分面割去八面体的六个角，形成的 14 面体。八个面是正六边形，六个面是正四边形。如图 XCH001_060 所示。

Q03_02_001 证明两种一价离子组成的一维晶格的马德隆常数为：$\alpha = 2\ln 2$

☛ 马德隆常数：$\alpha = -\sum_{n_1,n_2,n_3}{}' \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}}$

对于一维一价离子：$\alpha = -\sum_n{}' \frac{(-1)^n}{n}$，选定某一个离子为参考离子，假定离子数目很大，参考离子左右两边各有一个异号离子。

$\alpha = -2[-\frac{1}{1}+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\frac{1}{5}+\frac{1}{6}\cdots+\frac{(-1)^N}{N}]$，当 $N\to\infty$ 时：$\alpha = 2\ln 2$

Q03_02_002 若一晶体中两个离子间的相互作用能表示为：$u(r) = -\frac{\alpha}{r^m}+\frac{\beta}{r^n}$。计算：

1）平衡间距 r_0

2）结合能 W （单个原子的）

3）体弹性模量

4）若取 $m=2, n=10, r_0=0.3\,nm, W=4\,eV$，计算 α, β 的值。

☛ 晶体总的内能：$U(r) = \frac{N}{2}(-\frac{\alpha}{r^m}+\frac{\beta}{r^n})$ —— N 为原子的总数

1）令 $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$，$-\frac{m\alpha}{r_0^{m+1}}+\frac{n\beta}{r_0^{n+1}} = 0$ —— 平衡时原子的间距：$r_0 = (\frac{n\beta}{m\alpha})^{\frac{1}{n-m}}$

2）单个原子的结合能：$W=-\frac{1}{2}u(r_0)=-\frac{1}{2}(-\frac{\alpha}{r_0^m}+\frac{\beta}{r_0^n})$ 将 $r_0=(\frac{n\beta}{m\alpha})^{\frac{1}{n-m}}$ 代入得到

$$W=\frac{\alpha}{2}(1-\frac{m}{n})(\frac{n\beta}{m\alpha})^{\frac{1}{n-m}}$$

3）体弹性模量；$K=(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_{V_0}\cdot V_0$

$\frac{\partial U}{\partial V}=\frac{\partial U}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial V}$，晶体的体积：$V=NAr^3$ —— 其中 A 为一常数，N 为原子的总数。

$$\frac{\partial U}{\partial V}=(\frac{m\alpha}{r^{m+1}}-\frac{n\beta}{r^{n+1}})\frac{1}{3NAr^2}$$

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{V=V_0}=\frac{\partial r}{\partial V}\frac{\partial}{\partial r}\left.[(\frac{m\alpha}{r^{m+1}}-\frac{n\beta}{r^{n+1}})\frac{1}{3NAr^2}]\right|_{V=V_0}，\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{V=V_0}=\frac{1}{9V_0^2}[-\frac{m^2\alpha}{r_0^m}+\frac{n^2\beta}{r_0^n}-\frac{m\alpha}{r_0^m}+\frac{n\beta}{r_0^n}]$$

因为 $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{V=V_0}=(\frac{m\alpha}{r_0^{m+1}}-\frac{n\beta}{r_0^{n+1}})\frac{1}{3NAr_0^2}=0$ —— 平衡位置满足的条件

即：$\frac{m\alpha}{r_0^m}=\frac{n\beta}{r_0^n}$，代入上面的表达式得到：$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{V=V_0}=\frac{1}{9V_0^2}[-\frac{m^2\alpha}{r_0^m}+\frac{n^2\beta}{r_0^n}]$

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{V=V_0}=\frac{1}{9V_0^2}[-m\frac{m\alpha}{r_0^m}+n\frac{n\beta}{r_0^n}]=\frac{1}{9V_0^2}[-m\frac{n\beta}{r_0^n}+n\frac{m\alpha}{r_0^m}]=-\frac{nm}{9V_0^2}[-\frac{\alpha}{r_0^m}+\frac{\beta}{r_0^n}]$$

又 $U_0=-\frac{\alpha}{r_0^m}+\frac{\beta}{r_0^n}$，$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right|_{V=V_0}=\frac{mn}{9V_0^2}(-U_0)$

$K=(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_{V_0}\cdot V_0$，$K=|U_0|\frac{mn}{9V_0}$

4）$m=2, n=10, r_0=0.3\,nm, W=4\,eV$

由 $r_0=(\frac{n\beta}{m\alpha})^{\frac{1}{n-m}}$ 和 $W=\alpha(1-\frac{m}{n})(\frac{n\beta}{m\alpha})^{\frac{1}{n-m}}$

$\beta=\frac{W}{4}r_0^{10}$，$\beta=5.9\times10^{-96}\ eV\cdot m^{10}$

$\alpha=r_0^2[\frac{\beta}{r_0^{10}}+W]$，$\alpha=4.5\times10^{-19}\ eV\cdot m^2$

Q03_02_003 已知有 N 个离子组成的 $NaCl$ 晶体，其结合能为 $U(r)=-\frac{N}{2}(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\beta}{r^n})$，现以 $ce^{-\frac{r}{\rho}}$ 来代替排斥项 $\frac{\beta}{r^n}$，且当晶体处于平衡时，这两者对互作用势能的贡献相同，试求 n 和 ρ 的关系。

☛ 将结合能在平衡位置 $r=r_0$ 处展开：$U(r)=U(r_0)+\frac{1}{2}(\frac{\partial U}{\partial r})\Big|_{r=r_0}(r-r_0)+\cdots$

选取结合能形式：$U(r)=-\frac{N}{2}(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\beta}{r^n})$

$$U(r)=U(r_0)+\frac{1}{2}(\frac{\partial U}{\partial r})\Big|_{r=r_0}(r-r_0)+\cdots$$

以 $ce^{-\frac{r}{\rho}}$ 代替 $\frac{\beta}{r_0^n}$ 后，$U'(r)=-\frac{N}{2}(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+ce^{-\frac{r}{\rho}})$

$$U'(r)=U'(r_0)+\frac{1}{2}(\frac{\partial U'}{\partial r})\Big|_{r=r_0}(r-r_0)+\cdots$$

根据题意：$U(r_0)=U'(r_0)$，$\frac{\beta}{r_0^n}=ce^{-\frac{r_0}{\rho}}$

在平衡位置：$(\frac{\partial U}{\partial r})\Big|_{r=r_0}=(\frac{\partial U'}{\partial r})\Big|_{r=r_0}=0$，$n\frac{\beta}{r_0^{n-1}}=c\frac{r_0^2}{\rho}e^{-\frac{r_0}{\rho}}$

由 $\frac{\beta}{r_0^n}=ce^{-\frac{r_0}{\rho}}$，$\ln\beta-n\ln r_0=\ln c-\frac{r_0}{\rho}$

由 $n\frac{\beta}{r_0^{n-1}}=c\frac{r_0^2}{\rho}e^{-\frac{r_0}{\rho}}$，$\ln\beta+\ln n-(n-1)\ln r_0=\ln c+2\ln r_0-\frac{r_0}{\rho}-\ln\rho$

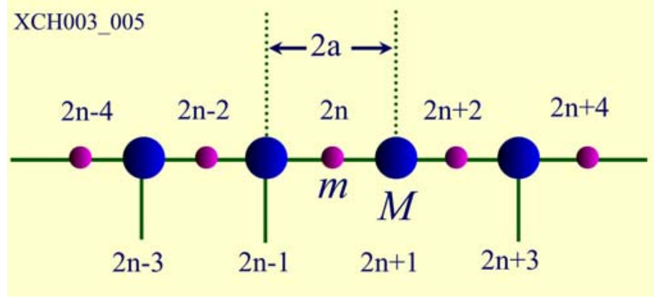
$$\ln\beta-n\ln r_0-\ln r_0+\ln n=\ln c-\frac{r_0}{\rho}-\ln\rho$$

所以 $\ln r_0-\ln n=\ln\rho$，$r_0=n\rho$

将 $r_0=n\rho$ 代入 $\frac{\beta}{r_0^n}=ce^{-\frac{r_0}{\rho}}$

$$\frac{\beta}{(n\rho)^n}=\frac{c}{e^n},\rho=\frac{e}{n}(\frac{c}{\beta})^{\frac{1}{n}}$$

Q03_03_001 讨论 N 个原胞的一维双原子链（相邻原子间距为 a)，其 2N 格波解，当 $M=m$ 时与一维单原子链的结果一一对应。



☛ 如图 XCH003_005 所示，质量为 M 的原子位于 2n-1， 2n+1， 2n+3 ……

质量为 m 的原子位于 2n，2n+2，2n+4 ……

☛ 牛顿运动方程：$\begin{aligned} m\ddot{\mu}_{2n} &= -\beta(2\mu_{2n}-\mu_{2n+1}-\mu_{2n-1}) \\ M\ddot{\mu}_{2n+1} &= -\beta(2\mu_{2n+1}-\mu_{2n+2}-\mu_{2n}) \end{aligned}$ —— 体系 N 个原胞，有 2N 个独立的方程

☛ 方程解的形式：$\begin{aligned} \mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t-(2na)q]} \\ \mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t-(2n+1)aq]} \end{aligned}$

将 $\begin{aligned} \mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t-(2na)q]} \\ \mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t-(2n+1)aq]} \end{aligned}$ 带回到运动方程得到：

$$\left.\begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta(e^{iaq}+e^{-iaq})B-2\beta A \\ -M\omega^2 B &= \beta(e^{iaq}+e^{-iaq})A-2\beta B \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left.\begin{aligned} (2\beta-m\omega^2)A-(2\beta\cos aq)B=0 \\ -(2\beta\cos aq)A+(2\beta-M\omega^2)B=0 \end{aligned}\right\}$$

若 A、B 有非零的解，系数行列式满足：$\begin{vmatrix} 2\beta-m\omega^2 & -2\beta\cos aq \\ -2\beta\cos aq & 2\beta-M\omega^2 \end{vmatrix}=0$

$$\omega^2=\beta\frac{(m+M)}{mM}\{1\pm[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$$

两种不同的格波的色散关系：$\begin{aligned} \omega_+^2 &= \beta\frac{(m+M)}{mM}\{1+[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\} \\ \omega_-^2 &= \beta\frac{(m+M)}{mM}\{1-[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\} \end{aligned}$

$-\frac{\pi}{2a}<q\le\frac{\pi}{2a}$ —— 第一布里渊区

—— 第一布里渊区允许 q 的数目：$\frac{\pi}{a}/\frac{\pi}{Na}=N$

对应一个 q 有两支格波：一支声学波和一支光学波。总的格波数目为 2N。

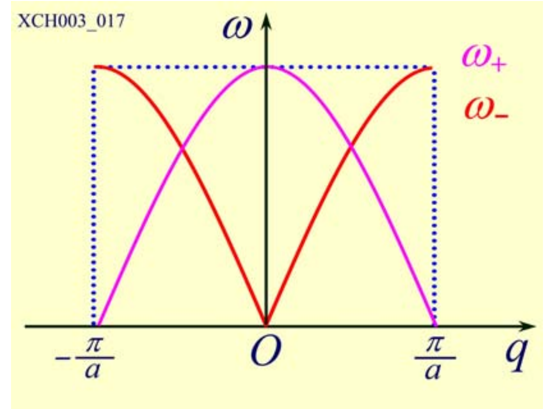
当 $M=m$：$\omega^2=\beta\frac{2}{m}\{1\pm[1-\sin^2 aq]^{\frac{1}{2}}\}$

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 \pm \cos aq)$$

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}\cos\frac{aq}{2}$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}\sin\frac{aq}{2}$$

—— 两种色散关系如图 XCH003_017 所示



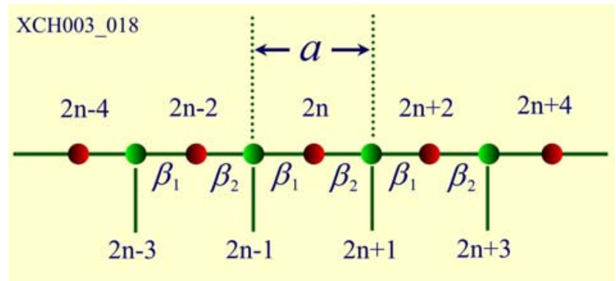
在长波极限 $(q \to 0,\ \lambda >> a)$ 情况下：当 $q \to 0$，

$\sin(\frac{qa}{2}) \approx \frac{qa}{2}$ ，$\omega_- = (2\sqrt{\frac{\beta}{m}})q$ —— 与一维单原子晶格格波的色散关系一致。

Q03_03_002 质量相同两种原子形成一维双原子链，最近邻原子间的力常数交错等于 $\beta_1 = c$ 和 $\beta_2 = 10c$，并且最近邻的间距 $a/2$。

1） 求出色散关系和分析计算 $q = 0,\ q = \frac{\pi}{a}$ 处格波的频率值；

2） 大致画出色散关系图。



☛ 如图 XCH003_018 所示，设蓝色标记的原子位于 2n-1， 2n+1， 2n+3 ……。

红色标记原子位于 2n， 2n+2， 2n+4 ……。

☛ 第 2n 个原子和第 2n + 1 个原子的运动方程：

$$m\ddot{\mu}_{2n} = -(\beta_1 + \beta_2)\mu_{2n} + \beta_2\mu_{2n+1} + \beta_1\mu_{2n-1}$$
$$m\ddot{\mu}_{2n+1} = -(\beta_1 + \beta_2)\mu_{2n+1} + \beta_1\mu_{2n+2} + \beta_2\mu_{2n}$$

—— 体系 N 个原胞，有 2N 个独立的方程

☛ 方程解的形式：$\mu_{2n} = Ae^{i[\omega t - (2n)\frac{1}{2}aq]}$，$\mu_{2n+1} = Be^{i[\omega t - (2n+1)\frac{1}{2}aq]}$，将其带回到运动方程得到：

$$-m\omega^2 A = (\beta_1 e^{i\frac{1}{2}aq} + \beta_2 e^{-i\frac{1}{2}aq})B - (\beta_1 + \beta_2)A$$
$$-m\omega^2 B = (\beta_1 e^{-i\frac{1}{2}aq} + \beta_2 e^{i\frac{1}{2}aq})A - (\beta_1 + \beta_2)B$$

，令 $\omega_1^2 = \frac{\beta_1}{m},\ \omega_2^2 = \frac{\beta_2}{m}$

$$(\omega_1^2 + \omega_2^2 - \omega^2)A - (\omega_1^2 e^{i\frac{1}{2}aq} + \omega_2^2 e^{-i\frac{1}{2}aq})B = 0$$
$$(\omega_1^2 e^{-i\frac{1}{2}aq} + \omega_2^2 e^{i\frac{1}{2}aq})A - (\omega_1^2 + \omega_2^2 - \omega^2)B = 0$$

若 A、B 有非零的解，系数行列式满足： $\begin{vmatrix} (\omega_1^2+\omega_2^2-\omega^2), & -(\omega_1^2 e^{i\frac{1}{2}aq}+\omega_2^2 e^{-i\frac{1}{2}aq}) \\ (\omega_1^2 e^{-i\frac{1}{2}aq}+\omega_2^2 e^{i\frac{1}{2}aq}), & -(\omega_1^2+\omega_2^2-\omega^2) \end{vmatrix}=0$

$$(\omega_1^2+\omega_2^2-\omega^2)^2-(\omega_1^2 e^{i\frac{1}{2}aq}+\omega_2^2 e^{-i\frac{1}{2}aq})(\omega_1^2 e^{-i\frac{1}{2}aq}+\omega_2^2 e^{i\frac{1}{2}aq})=0$$

将 $\beta_1=c$ 和 $\beta_2=10c$， $\omega_0^2=\omega_1^2=\frac{c}{m}$， $\omega_2^2=\frac{10c}{m}=10\omega_0^2$ 代入得到

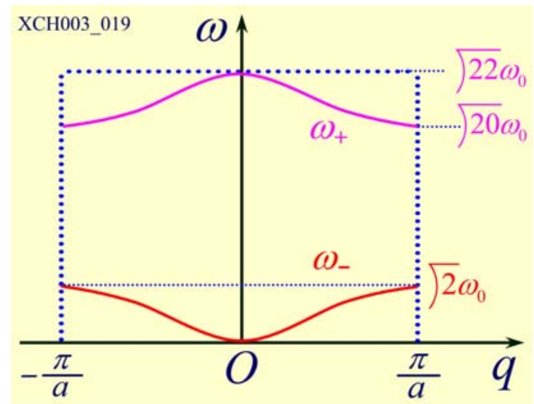
$$(11\omega_0^2-\omega^2)^2-20(101\omega_0^4)\omega_0^4\cos aq=0$$

解得： $\omega^2=\omega_0^2(11\pm\sqrt{20\cos qa+101})$

—— 两种色散关系

$q=0$ ： $\omega^2=\omega_0^2(11\pm\sqrt{121})$ ： $\omega_+=\sqrt{22}\omega_0$， $\omega_-=0$

$q=\frac{\pi}{a}$ ： $\omega^2=\omega_0^2(11\pm\sqrt{81})$ ： $\omega_+=\sqrt{20}\omega_0$， $\omega_-=\sqrt{2}\omega_0$



色散关系如图 XCH003_019 所示。

Q03_03_003 计算一维单原子链的频率分布函数 $\rho(\omega)$

☛ 设单原子链长度 $L=Na$

波矢取值 $q=\frac{2\pi}{Na}\times h$， 每个波矢的宽度： $q=\frac{2\pi}{Na}$， 状态密度 $\frac{Na}{2\pi}$

dq 间隔内的状态数： $\frac{Na}{2\pi}dq$， 对应 $\pm q$， ω 取相同值

因此 $\rho(\omega)d\omega=2\times\frac{Na}{2\pi}dq$

一维单原子链色散关系： $\omega^2=\frac{4\beta}{m}\sin^2(\frac{aq}{2})$

令 $\omega_0=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}$， $\omega=\omega_0\sin(\frac{aq}{2})$

两边微分得到 $d\omega=\omega_0\frac{a}{2}\cos(\frac{aq}{2})dq$

将 $\cos(\frac{aq}{2})=\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}}$ 代入 $d\omega=\omega_0\frac{a}{2}\cos(\frac{aq}{2})dq$

$$d\omega=\frac{a}{2}\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}dq\text{，}\quad dq=\frac{2}{a}\frac{d\omega}{\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}}$$

$$2\times\frac{Na}{2\pi}dq=2\times\frac{Na}{2\pi}\frac{2}{a}\frac{1}{\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}}d\omega$$

频率分布函数 $\rho(\omega)=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}}$

Q03_03_004 设三维晶格的光学振动在 $q=0$ 附近的长波极限有： $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$

证明：频率分布函数 $f(\omega)=\begin{cases}\frac{V}{4\pi^2}\frac{1}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2} & \omega<\omega_0\\ 0 & \omega>\omega_0\end{cases}$

☛ 三维晶格振动的态密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$

$d\vec{q}$ 间隔内的状态数： $\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2dq$

对 $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$ 两边微分得到 $d\omega(q)=-2Aqdq$， $dq=-\frac{1}{2Aq}d\omega(q)$

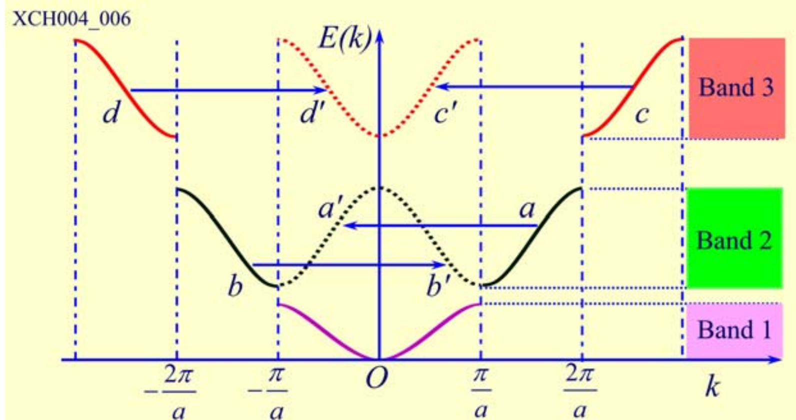
将 $dq=-\frac{1}{2Aq}d\omega(q)$ 和 $q=\frac{1}{\sqrt{A}}\sqrt{\omega_0-\omega}$ 代入 $\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2dq$

得到 $\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2dq=\frac{V}{4\pi^2}\frac{1}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2}d\omega(q)$

所以 $f(\omega)=\frac{V}{4\pi^2}\frac{1}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2}\qquad \omega<\omega_0$

在 $\omega>\omega_0$， $(\omega_0-\omega)^{1/2}$ 为虚数，有 $f(\omega)=0$

Q03_04_001 写出一维近自由电子近似，第 n 个能带（$n=1,2,3$）中，简约波矢 $\bar{k}=\frac{\pi}{2a}$ 的零级波函数。



☛ 一维近自由电子近似，用简约波矢表示的波函数

$$\psi_k(x)=e^{i\bar{k}x}[e^{i\frac{2\pi}{a}mx}\times(\frac{1}{\sqrt{L}}+\frac{1}{\sqrt{L}}\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x})]$$

第 n 个能带零级波函数：$\psi_n^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\bar{k}x}e^{i\frac{2\pi}{a}mx}=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(\frac{2\pi}{a}m+\frac{\pi}{2a})x}$

如图 XCH004_006 所示。

第一个能带：$m=0$，$\psi_1^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{\pi}{2a}x}$

第二个能带：$m=-1$，$\psi_2^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(-\frac{2\pi}{a}+\frac{\pi}{2a})x}$，$\psi_2^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-i\frac{3\pi}{2a}x}$

第三个能带：$m=1$，$\psi_3^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(\frac{2\pi}{a}+\frac{\pi}{2a})x}$，$\psi_3^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{5\pi}{2a}x}$

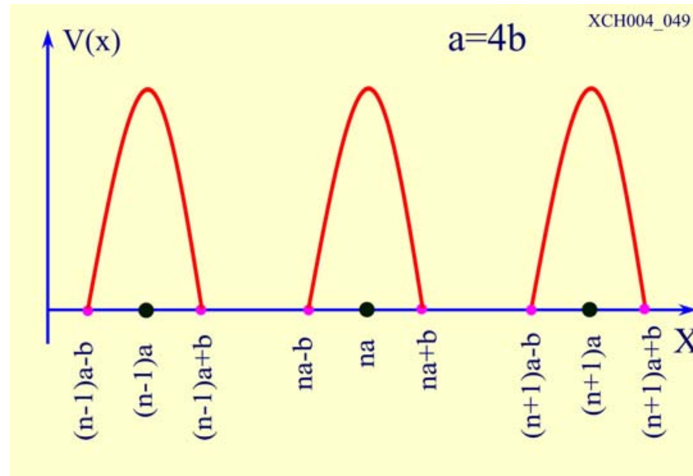
Q03_04_002 电子在周期场中的势能函数：

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2] & na-b\le x\le na+b\\ 0 & (n-1)a+b\le x\le na-b\end{cases}$$ 且 $a=4b$，ω 是常数。

1) 画出此势能曲线，并计算势能的平均值；

2) 用近自由电子模型，计算晶体的第一个和第二个带隙宽度。

☛ 势能曲线如图 XCH004_049 所示。



势能的平均值：$\overline{V} = \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} V(x) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx$

$$\overline{V} = N \int_{na-b}^{na+b} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \{\frac{1}{2} m\omega^2 [b^2 - (x-na)^2]\} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx$$

$$\overline{V} = \frac{N}{2L} m\omega^2 \int_{na-b}^{na+b} [b^2 - (x-na)^2] dx$$

令 $\xi = x - na$， $L = Na$

$$\overline{V} = \frac{1}{2a} m\omega^2 \int_{-b}^{b} (b^2 - \xi^2) d\xi \text{，} \quad \overline{V} = \frac{a^2}{96} m\omega^2$$

在近自由电子近似模型中，势能函数的第 n 个傅里叶系数

$$V(n) = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi \text{，} \quad k' = k + \frac{2\pi}{a} n$$

$$V(n) = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i\frac{2\pi}{a} n\xi} V(\xi) d\xi$$

将 $V(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{2} m\omega^2 (b^2 - \xi^2) & -b \le \xi \le +b \\ 0 & +b \le \xi \le -b \end{cases}$ 代入

$$V(n) = \frac{1}{a} \int_{-b}^{b} e^{-i\frac{2\pi}{a} n\xi} \frac{1}{2} m\omega^2 (b^2 - \xi^2) d\xi \text{，} \quad V(n) = \frac{m\omega^2}{2a} \int_{-b}^{b} e^{-i\frac{2\pi}{a} n\xi} (b^2 - \xi^2) d\xi$$

$$V_1 = \frac{m\omega^2}{2a} \int_{-b}^{b} e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi} (b^2 - \xi^2) d\xi$$

$$V_2 = \frac{m\omega^2}{2a}\int_{-b}^{b} e^{-i\frac{4\pi}{a}\xi}(b^2-\xi^2)d\xi$$

晶体的第一个禁带宽度： $E_{g1} = 2|V_1|$

晶体的第二个禁带宽度： $E_{g2} = 2|V_2|$

Q03_04_003 一维周期势场中电子的波函数满足布洛赫定理。如果晶格常数为 a ,电子的波函数为

1） $\psi_k(x) = \sin\frac{x}{a}\pi$

2） $\psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty}(-i)^m f(x-ma)$

3） $\psi_k(x) = i\cos\frac{3x}{a}\pi$

4） $\psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la)$，求电子在这些态中的波矢。

☛ 根据布洛赫定理 $\psi(\vec r + \vec R_n) = e^{i\vec k\cdot\vec R_n}\psi(\vec r)$

一维情形 $\psi(x+na) = e^{inka}\psi(x)$，$\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$

1）电子的波函数： $\psi_k(x) = \sin\frac{x}{a}\pi$

$$\psi_k(x+a) = \sin\frac{x+a}{a}\pi = -\sin\frac{x}{a}\pi\text{，}\quad \psi_k(x+a) = -\psi_k(x) = e^{ika}\psi_k(x)$$

故 $e^{ika} = -1$ $\quad k = \frac{\pi}{a}$

2）电子的波函数： $\psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty}(-i)^m f(x-ma)$

$$\psi_k(x+a) = \sum_{-\infty}^{+\infty}(-i)^m f[x-(m-1)a] = -i\sum_{-\infty}^{+\infty}(-i)^{m-1} f[x-(m-1)a]$$

$$= -i\sum_{-\infty}^{+\infty}(-i)^l f(x-la) = -i\psi_k(x)$$

所以： $e^{ika} = -i$ $\quad k = -\frac{\pi}{2a}$

3）电子的波函数：$\psi_k(x+a)=i\cos 3\dfrac{(x+a)}{a}\pi=-i\cos\dfrac{3x}{a}\pi=-\psi_k(x)$

故 $e^{ika}=-1$ $\quad k=\dfrac{\pi}{a}$

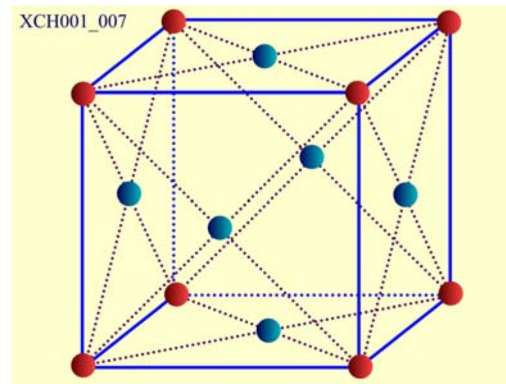
4）电子的波函数：$\psi_k(x)=\sum\limits_{l=-\infty}^{\infty}f(x-la)$

$\psi_k(x+a)=\sum\limits_{l=-\infty}^{+\infty}f[x-(l-1)a]=\sum\limits_{m=-\infty}^{+\infty}f(x-ma)=\psi_k(x)$，故 $e^{ika}=1$ $\quad k=0$

Q03_04_004 用紧束缚近似求出面心立方晶格和体心立方晶格 s 态原子能级相对应的能带函数。

☛ 当只计入最近邻格点原子的相互作用时，s 态原子能级相对应的能带 $E^s(\vec{k})$ 函数可以表示为：

$$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-\sum_{R_s=Nearest}J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$



面心立方晶格如图 XCH_001_007 所示。任意选取一个格点为原点。

有 12 个最邻近的格点，其位置为

$$\begin{Bmatrix}\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & 0\\ \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & 0\\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & 0\\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & 0\end{Bmatrix},\quad \begin{Bmatrix}0, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\\ 0, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\\ 0, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\\ 0, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\end{Bmatrix},\quad \begin{Bmatrix}\frac{a}{2}, & 0, & \frac{a}{2}\\ \frac{a}{2}, & 0, & -\frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & 0, & \frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & 0, & -\frac{a}{2}\end{Bmatrix}$$

将 $\vec{R}_s=\dfrac{a}{2}\vec{i}+\dfrac{a}{2}\vec{j}+0\vec{k}$ 等 12 个格矢代入 $E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-\sum\limits_{R_s=Nearest}J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

s 原子态波函数具有球对称性：$J_1=J(\vec{R}_s)=\int\varphi_i^{0*}(\vec{\xi}-\vec{R}_s)[U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})]\varphi_i^0(\vec{\xi})\}d\vec{\xi}$

$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-J_1\sum\limits_{R_s=Nearest}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$，将 $\vec{R}_s=\dfrac{a}{2}\vec{i}+\dfrac{a}{2}\vec{j}+0\vec{k}$ 代入进行计算。

$\vec{k}\cdot\vec{R}_s=(k_x\vec{i}+k_y\vec{j}+k_z\vec{k})\cdot(\dfrac{a}{2}\vec{i}+\dfrac{a}{2}\vec{j}+0\vec{k})$，$\vec{k}\cdot\vec{R}_s=\dfrac{a}{2}(k_x+k_y)$

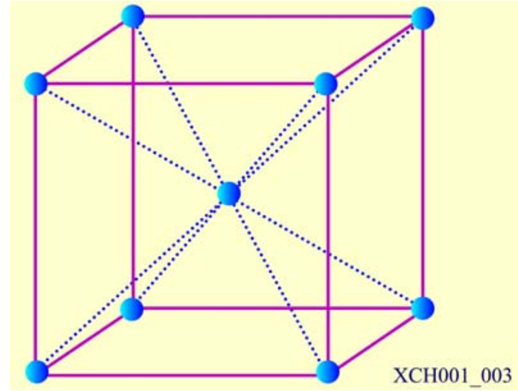
$e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y)}=e^{-i\frac{a}{2}k_x}e^{-i\frac{a}{2}k_y}=(\cos\dfrac{k_xa}{2}-i\sin\dfrac{k_xa}{2})(\cos\dfrac{k_ya}{2}-i\sin\dfrac{k_ya}{2})$ —— 类似的表示共有 12 项

经过化简得到：$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-4J_1(\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}+\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_za}{2}+\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2})$

体心立方格子如图 XCH_001_003 所示，任意选取一个格点为原点。

有 8 个最邻近的格点，其位置为

$$\begin{cases}\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\\ \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\end{cases},\quad \begin{cases}\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}\\ \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}\end{cases}$$



将 $\vec{R}_s=\frac{a}{2}\vec{i}+\frac{a}{2}\vec{j}+\frac{a}{2}\vec{k}$ 等 8 个格矢代入 $E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-\sum_{R_s=Nearest}J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

s 原子态波函数具有球对称性：$J_1=J(\vec{R}_s)=\int\varphi_i^{0*}(\vec{\xi}-\vec{R}_s)[U(\vec{\xi})-V(\vec{\xi})]\varphi_i^0(\vec{\xi})\}d\vec{\xi}$

$$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-J_1\sum_{R_s=Nearest}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

将 $\vec{R}_s=\frac{a}{2}\vec{i}+\frac{a}{2}\vec{j}+\frac{a}{2}\vec{k}$ 代入进行计算。

$$\vec{k}\cdot\vec{R}_s=(k_x\vec{i}+k_y\vec{j}+k_z\vec{k})\cdot(\frac{a}{2}\vec{i}+\frac{a}{2}\vec{j}+\frac{a}{2}\vec{k}),\quad \vec{k}\cdot\vec{R}_s=\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)$$

$$e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)}=e^{-i\frac{a}{2}k_x}e^{-i\frac{a}{2}k_y}e^{-i\frac{a}{2}k_z}=(\cos\frac{k_xa}{2}-i\sin\frac{k_xa}{2})(\cos\frac{k_ya}{2}-i\sin\frac{k_ya}{2})(\cos\frac{k_za}{2}-i\sin\frac{k_za}{2})$$

—— 类似的表示共有 12 项

经过化简后得到：$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-8J_1\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}$

Q03_04_005 有一个一维单原子链，原子间距 a，总长度 $L=Na$

1）用紧束缚近似方法求出与原子 s 态能级相对应的能带 $E^s(\vec{k})$ 函数。

2）求出其能带密度函数的表达式

3）如每个原子 s 态中只有一个电子，计算 $T=0\,K$ 时的费密能级 E_F^0 和 E_F^0 处的能态密度。

☛ 只计入最近邻格点原子的相互作用时，s 态原子能级相对应的能带 $E^s(\vec{k})$ 函数可以表示为：

$$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-\sum_{R_s=Nearest}J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$ —— 任意选取一个格点为原点。

s 原子态波函数具有球对称性：$E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-J_1\sum_{R_s=Nearest}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

有两个最近邻的格点，其坐标为：$\begin{cases} a \\ -a \end{cases}$

代入 $E^s(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-\sum_{R_s=Nearest}J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$ 得到：$E^s(k)=\varepsilon_s-J_0-J_1(e^{ika}+e^{-ika})$

能带函数：$E^s(k)=\varepsilon_s-J_0-2J_1\cos ka$

一维情形下的能态密度：$E^s(k)=\varepsilon_s-J_0-2J_1\cos ka$，$dE^s(k)=(2aJ_1\sin ka)dk$

$$\cos ka=\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1},\quad \sin ka=\sqrt{1-(\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1})^2}$$

$$dE^s(k)=2aJ_1\sqrt{1-(\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1})^2}dk,\quad dE^s(k)=2aJ_1\sqrt{1-(\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1})^2}dk$$

$$dk=\frac{1}{a\sqrt{4J_1^2-(E^s(k)-\varepsilon_s+J_0)^2}}dE^s(k)$$

对于一维格子，波矢为 $+k$ *and* $-k$ 具有相同的能量，此外考虑到电子自旋有 2 种取向，因此在 dk 区间的状态数：

$$dZ=4\cdot\frac{Na}{2\pi}dk,\quad dZ=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{4J_1^2-(E^s(k)-\varepsilon_s+J_0)^2}}dE^s(k)$$

能态密度函数：$N(E)=\dfrac{dZ}{dE^s(k)}=\dfrac{2N}{\pi\sqrt{4J_1^2-(E^s(k)-\varepsilon_s+J_0)^2}}$

总的电子数 $N=\int_{E_{k_0}}^{E_F^0}N_{(E)}dE^s(k)$ —— 其中 $E_{k_0}^s(k)=\varepsilon_s-J_0-2J_1\cos ka\big|_{k=0}=\varepsilon_s-J_0-2J_1$

$$N=\int_{E_{k_0}}^{E_F^0}\frac{2N}{\pi\sqrt{4J_1^2-(E^s(k)-\varepsilon_s+J_0)^2}}dE^s(k)$$

$$\int_{E_{k0}}^{E_F^0}\frac{2}{\pi 2J_1\sqrt{1-(\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1})^2}}dE^s(k)=1$$

令：$\xi=\frac{E^s(k)-\varepsilon_s+J_0}{2J_1}$，$d\xi=\frac{1}{2J_1}dE^s(k)$，$\int\frac{2}{\pi\sqrt{1-\xi^2}}d\xi=1$

$$2\arcsin\frac{E^s-\varepsilon_s+J_0}{2J_1}\Bigg|_{E_{k0}}^{E_F^0}=\pi$$

$$\arcsin\frac{E_F^0-\varepsilon_s+J_0}{2J_1}-\arcsin\frac{-2J_1}{2J_1}=\frac{\pi}{2},\quad \frac{E_F^0-\varepsilon_s+J_0}{2J_1}=0$$

费密能级：$E_F^0=\varepsilon_s-J_0$

$T=0\,K$ 时的费密能级：$E_F^0=\varepsilon_s-J_0$ —— 代入 $N(E)=\frac{2N}{\pi\sqrt{4J_1^2-(E_F^0-\varepsilon_s+J_0)^2}}$

$T=0\,K$ 时费密能级 E_F^0 处的能态密度：$N(E)=\frac{N}{\pi J_1}$

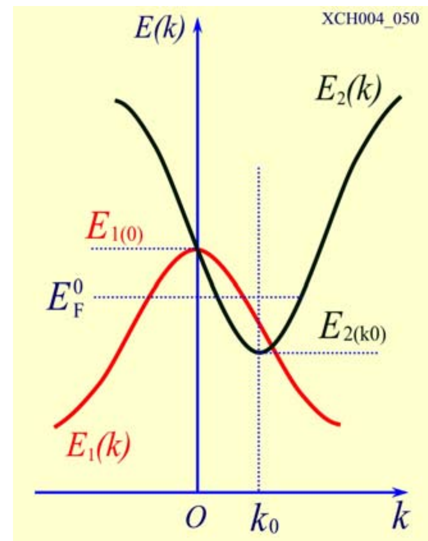
Q03_04_006 半金属交叠的能带：

$$E_1(k)=E_1(0)-\frac{\hbar^2k^2}{2m_1},\quad m_1=0.18\,m$$

$$E_2(k)=E_2(k_0)+\frac{\hbar^2}{2m_2}(\vec{k}-\vec{k}_0)^2,\quad m_2=0.06\,m$$

其中 $E_1(0)$ 为能带 1 的带顶，$E_2(k_0)$ 为能带 2 的带底，交叠部分：$E_1(0)-E_2(k_0)=0.1\,eV$

由于能带的交叠，能带 1 中的部分电子转移到能带 2 中，而在能带 1 中形成空穴，讨论 $T=0\,K$ 时的费密能级。



☛ 半金属的能带 1 和能带 2 如图 XCH004_050 所示。

能带 1 的能态密度 $N_1(E)=2\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|}$

$|\nabla_k E|=\frac{\hbar^2k}{m_1}$，将 $k=\frac{\sqrt{2m_1[E_1(0)-E_1(k)]}}{\hbar}$ 代入得到

$$|\nabla_k E|=\hbar\sqrt{2[E_1(0)-E_1(k)]/m_1}$$

$$N_1(E)=2\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{1}{\hbar\sqrt{2[E_1(0)-E_1(k)]/m_1}}4\pi k^2$$

$$N_1(E)=\frac{2V}{(2\pi)^2}(\frac{2m_1}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}\sqrt{E_1(0)-E_1(k)}$$

同理能带 2 的能态密度：

$$N_2(E)=\frac{2V}{(2\pi)^2}(\frac{2m_2}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}\sqrt{E_2(k)-E_2(k_0)}$$

半金属如果不发生能带重合，电子刚好填满一个能带，形成绝缘体。但由于能带交叠，能带 1 中的电子填充到能带 2 中，满足 $\int_{E_F^0}^{E_{1(0)}} N_1(E)dE=\int_{E_{2(k_0)}}^{E_F^0} N_2(E)dE$

$$\int_{E_F^0}^{E_{1(0)}}\frac{2V}{(2\pi)^2}(\frac{2m_1}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}\sqrt{E_1(0)-E_1(k)}dE=\int_{E_{2(k_0)}}^{E_F^0}\frac{2V}{(2\pi)^2}(\frac{2m_2}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}\sqrt{E_2(k)-E_2(k_0)}dE$$

$$-m_1^{\frac{3}{2}}[E_1(0)-E_1(k)]^{\frac{3}{2}}\Big|_{E_F^0}^{E_{1(0)}}=m_2^{\frac{3}{2}}[E_2(k)-E_2(k_0)]^{\frac{3}{2}}\Big|_{E_{2(k_0)}}^{E_F^0}$$

$$m_1[E_1(0)-E_F^0]=m_2[E_F^0-E_2(k_0)]$$

$$E_F^0=\frac{m_1E_1(0)+m_2E_2(k_0)}{m_1+m_2}$$

—— 将 $m_1=0.18\,m$，$m_2=0.06\,m$ 和 $E_1(0)-E_2(k_0)=0.1\,eV$ 代入得到：

$$E_F^0=E_2(k_0)+0.075\ \ eV$$

Q03_04_007 设有二维正方晶格，晶体势场为：$U(x,y)=-4U\cos(\frac{2\pi}{a}x)\cos(\frac{2\pi}{a}y)$

用近自由电子近似的微扰论，近似求出在布里渊顶角 $(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$ 处的能隙。

☛ 晶体布里渊顶角 $(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$ 处的能隙：$E_{g1}=2|V_1|$

在近自由电子近似模型中，势能函数的第 n 个傅里叶系数

$$V(n)=\frac{1}{a^2}\int_0^a e^{-i\vec{G}_n\cdot\vec{\xi}}V(\vec{\xi})d\vec{\xi}\ ,\ \ \vec{\xi}=\vec{r}-\vec{R}_n\ ,\ \ d\vec{\xi}=d\xi_x d\xi_y\ ,\ \ \vec{k}'-\vec{k}=\vec{G}_n$$

$U(x,y)=-U(e^{i\frac{2\pi}{a}x}+e^{-i\frac{2\pi}{a}x})(e^{i\frac{2\pi}{a}y}+e^{-i\frac{2\pi}{a}y})$，将 $x=n_1a+\xi_1$，$y=n_2a+\xi_2$ 代入

$$U(\xi_1,\xi_2)=-U(e^{i\frac{2\pi}{a}(n_1a+\xi_1)}+e^{-i\frac{2\pi}{a}(n_1a+\xi_1)})(e^{i\frac{2\pi}{a}(n_2a+\xi_2)}+e^{-i\frac{2\pi}{a}(n_2a+\xi_2)})$$

$$U(\xi_1,\xi_2)=-U(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_1}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_1})(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_2}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_2})$$

布里渊顶角：$\vec{k}=\frac{\pi}{a}\hat{k}_x+\frac{\pi}{a}\hat{k}_y$，$\vec{k}'=\vec{G}_n+\vec{k}=-\frac{\pi}{a}\hat{k}_x-\frac{\pi}{a}\hat{k}_y$，$\vec{G}_n=-\frac{2\pi}{a}\hat{k}_x-\frac{2\pi}{a}\hat{k}_y$

$$\vec{G}_n=-\vec{b}_1-\vec{b}_2$$

$$V_1=\frac{1}{a^2}\int_0^a\int_0^a[-U(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_x}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_x})(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_y}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_y})]e^{-i(-\vec{b}_1-\vec{b}_2)\cdot(\frac{1}{a}\xi_x\vec{a}_1+l_2\frac{1}{a}\xi_y\vec{a}_2)}d\xi_xd\xi_y$$

$$V_1=\frac{1}{a^2}\int_0^a\int_0^a[-U(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_x}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_x})(e^{i\frac{2\pi}{a}\xi_y}+e^{-i\frac{2\pi}{a}\xi_y})]e^{i(\frac{2\pi}{a}\xi_x+\frac{2\pi}{a}\xi_y)}d\xi_xd\xi_y$$

$$V_1=\frac{1}{a^2}\int_0^a\int_0^a[-U(e^{i\frac{4\pi}{a}\xi_x}+1)(e^{i\frac{4\pi}{a}\xi_y}+1)]d\xi_xd\xi_y$$

$$V_1=-U$$

布里渊顶角 $(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$ 处的能隙：$E_{g1}=2U$

Q03_04_008 限制在边长为 L 的正方形中的 N 个电子，电子的能量为：$E=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2)$

1）求能态密度

2）求二维系统在绝对零度时的费米能量

☛ 将 $E=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2)$ 改写为 $k_x^2+k_y^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$，对于给定的能量，方程在波矢空间是一个圆。

在 k 空间，单位面积内的状态数：$2\cdot\frac{L^2}{(2\pi)^2}$

半径 $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 的圆内的状态数：$Z=2\cdot\frac{L^2}{(2\pi)^2}\cdot\pi k^2$，$Z=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}E$

能量 E 到 $E+dE$ 之间的状态数：$dZ=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}dE$

能态密度：$N(E)=\dfrac{mL^2}{\pi\hbar^2}$

能量 $E\to E+dE$ 电子的数目：$dN=N(E)f(E)dE$，$dN=\dfrac{mL^2}{\pi\hbar^2}f(E)dE$

绝对零度 $T=0$ 时：$N=\int_0^{E_F^0}\dfrac{mL^2}{\pi\hbar^2}dE=\dfrac{mL^2}{\pi\hbar^2}E_F^0$

绝对零度时的费米能量：$E_F^0=\dfrac{N\pi\hbar^2}{mL^2}$

Q03_04_009 如果 $E(k)=E_k+(\dfrac{k_x^2}{m_x}+\dfrac{k_y^2}{m_y}+\dfrac{k_z^2}{m_z})\dfrac{\hbar^2}{2}$，求能态密度。

☛ 将 $E(k)=E_k+(\dfrac{k_x^2}{m_x}+\dfrac{k_y^2}{m_y}+\dfrac{k_z^2}{m_z})\dfrac{\hbar^2}{2}$ 改写为 $\dfrac{1}{\dfrac{2}{\hbar^2}(E-E_k)}[\dfrac{k_x^2}{m_x}+\dfrac{k_y^2}{m_y}+\dfrac{k_z^2}{m_z}]=1$

这是 k 空间的一个椭球方程，其半轴 a, b, c 分别为

$a=[\dfrac{2m_x(E-E_k)}{\hbar^2}]^{\frac{1}{2}}$，$b=[\dfrac{2m_y(E-E_k)}{\hbar^2}]^{\frac{1}{2}}$，$c=[\dfrac{2m_z(E-E_k)}{\hbar^2}]^{\frac{1}{2}}$

椭球在 k 空间的体积 $\Omega_k=\dfrac{4}{3}\pi abc$

k 空间的状态密度 $2(\dfrac{L}{2\pi})^3$，椭球内的状态数：$Z=2(\dfrac{L}{2\pi})^3\dfrac{4}{3}\pi(m_xm_ym_z)^{1/2}(\dfrac{2}{\hbar^2})^{3/2}(E-E_k)^{3/2}$

$$dZ=N(E)dE=\frac{3}{2}\cdot2(\frac{L}{2\pi})^3\frac{4}{3}\pi(\frac{2}{\hbar^2})^{3/2}(m_xm_ym_z)^{1/2}(E-E_k)^{1/2}dE$$

$$N(E)=\frac{L^3}{2\pi^2}(\frac{2}{\hbar^2})^{3/2}(m_xm_ym_z)^{1/2}(E-E_k)^{1/2}$$

Q03_05_001 设一维晶体的电子能带可以写成：$E(k)=\dfrac{\hbar^2}{ma^2}(\dfrac{7}{8}-\cos ka+\dfrac{1}{8}\cos 2ka)$，式中 a 为晶格常数。计算 1）能带的宽度；2）电子在波矢 k 的状态时的速度；3）能带底部和能带顶部电子的有效质量。

☛ 1）能带底部：$k=0$，$E(0)=0$

能带顶部：$k=\dfrac{\pi}{a}$，$E(\dfrac{\pi}{a})=\dfrac{\hbar^2}{ma^2}(\dfrac{7}{8}-\cos\pi+\dfrac{1}{8}\cos 2\pi)$，$E(\dfrac{\pi}{a})=\dfrac{2\hbar^2}{ma^2}$

能带宽度：$\Delta E = E(\frac{\pi}{a}) - E(0) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$

2）电子在波矢 k 的状态时的速度：$v(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}$，$v(k) = \frac{\hbar}{ma}(\sin ka - \frac{1}{4}\sin 2ka)$

3）由 $m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$，$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{ma^2}(a^2\cos ka - \frac{4}{8}a^2\cos 2ka)$

$$m^* = \frac{m}{\cos ka - \frac{1}{2}\cos 2ka}$$

能带底部电子的有效质量：$k = 0$，$m^* = 2m$

能带顶部电子的有效质量：$k = \frac{\pi}{a}$，$m^* = -\frac{2}{3}m$

Q03_05_002 设电子等能面为椭球：$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_3}$，外加磁场 B 相对于椭球主轴方向余弦为 α, β, γ

1) 写出电子的准经典运动方程

2) 证明电子绕磁场回转频率为：$\omega = \frac{qB}{m^*}$，其中 $m^* = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1\alpha^2 + m_2\beta^2 + m_3\gamma^2}}$

☛ 恒定磁场中电子运动的基本方程：$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -q\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}$

$$\vec{B} = B(\hat{k}_1\alpha + \hat{k}_2\beta + \hat{k}_3\gamma)$$

电子的速度：$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k})$

电子能量：$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_3}$

$\nabla_k E(\vec{k}) = \frac{\partial E}{\partial k_1}\hat{k}_1 + \frac{\partial E}{\partial k_2}\hat{k}_2 + \frac{\partial E}{\partial k_3}\hat{k}_3$，$\nabla_k E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_1}{m_1}\hat{k}_1 + \frac{\hbar^2 k_2}{m_2}\hat{k}_2 + \frac{\hbar^2 k_3}{m_3}\hat{k}_3$

电子速度：$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{\hbar k_1}{m_1}\hat{k}_1 + \frac{\hbar k_2}{m_2}\hat{k}_2 + \frac{\hbar k_3}{m_3}\hat{k}_3$

将电子速度和磁感应强度代入电子运动方程：$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -q\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}$，应用 $\hat{k}_1 \times \hat{k}_2 = \hat{k}_3$ 关系

$$\frac{d\vec{k}}{dt}=-qB\{(\frac{k_1}{m_1}\hat{k}_1+\frac{k_2}{m_2}\hat{k}_2+\frac{k_3}{m_3}\hat{k}_3)\times(\hat{k}_1\alpha+\hat{k}_2\beta+\hat{k}_3\gamma)\}$$

运动方程：$\begin{cases}\frac{dk_1}{dt}=-qB(\frac{k_2}{m_2}\gamma-\frac{k_3}{m_3}\beta)\\ \frac{dk_2}{dt}=-qB(\frac{k_3}{m_3}\alpha-\frac{k_1}{m_1}\gamma)\\ \frac{dk_3}{dt}=-qB(\frac{k_1}{m_1}\beta-\frac{k_2}{m_2}\alpha)\end{cases}$，$\begin{cases}\frac{dk_1}{dt}+qB(\frac{k_2}{m_2}\gamma-\frac{k_3}{m_3}\beta)=0\\ \frac{dk_2}{dt}+qB(\frac{k_3}{m_3}\alpha-\frac{k_1}{m_1}\gamma)=0\\ \frac{dk_3}{dt}+qB(\frac{k_1}{m_1}\beta-\frac{k_2}{m_2}\alpha)=0\end{cases}$

令$k_1=k_1^0e^{i\omega t}$，$k_2=k_2^0e^{i\omega t}$，$k_3=k_3^0e^{i\omega t}$

代入运动方程得到：
$$\begin{aligned}&i\omega k_1^0+\frac{qB\gamma}{m_2}k_2^0-\frac{qB\beta}{m_3}k_3^0=0\\ &i\omega k_2^0+\frac{qB\alpha}{m_3}k_3^0-\frac{qB\gamma}{m_1}k_1^0=0\\ &i\omega k_3^0+\frac{qB\beta}{m_1}k_1^0-\frac{qB\alpha}{m_2}k_2^0=0\end{aligned}$$

k_1^0，k_2^0，k_3^0有非零解，系数行列式为零：$\begin{vmatrix}i\omega & \frac{qB\gamma}{m_2} & -\frac{qB\beta}{m_3}\\ -\frac{qB\gamma}{m_1} & i\omega & \frac{qB\alpha}{m_3}\\ \frac{qB\beta}{m_1} & -\frac{qB\alpha}{m_2} & i\omega\end{vmatrix}=0$

$$\begin{vmatrix}i\omega & \frac{qB\gamma}{m_2} & -\frac{qB\beta}{m_3}\\ -\frac{qB\gamma}{m_1} & i\omega & \frac{qB\alpha}{m_3}\\ \frac{qB\beta}{m_1} & -\frac{qB\alpha}{m_2} & i\omega\end{vmatrix}=i\omega\{-\omega^2+\frac{(qB)^2}{m_2m_3}\alpha^2+\frac{(qB)^2}{m_1m_2}\gamma^2+\frac{(qB)^2}{m_1m_3}\beta^2\}=0$$

$\omega=0$无意义，因此旋转频率：$\omega=qB\sqrt{\frac{\alpha^2}{m_2m_3}+\frac{\beta^2}{m_1m_3}+\frac{\gamma^2}{m_1m_2}}$

$$\omega=qB\sqrt{\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3}}$$

$\omega=\frac{qB}{m^*}$，其中$m^*=\sqrt{\frac{m_1m_2m_3}{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}}$

Q03_06_001 在低温下金属钾的摩尔热容量的实验结果可写成：$C = 2.08T + 2.57T^3 \ mJ/mol \cdot K$。如果一个摩尔的金属钾有 $N = 6\times10^{23}$ 个电子，求钾的费米温度 T_F 和德拜温度 Θ_D。

☛ 一摩尔的电子对热容的贡献：$C_V = N_0 \frac{\pi^2}{2}(\frac{k_B T}{E_F^0})k_B$

与实验结果比较得到：$N_0 \frac{\pi^2}{2}(\frac{k_B T}{E_F^0})k_B = N_0 \frac{\pi^2}{2}(\frac{k_B T}{k_B T_F})k_B = 2.08\times10^{-3} T \ J/mol \cdot K$

费米温度：$T_F = N\frac{\pi^2 k_B}{2\times2.08\times10^{-3}} = 19624 \ K$

根据德拜定律：$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}(\frac{T}{\Theta_D})^3$

与实验结果比较得到：$\frac{12\pi^4 N k_B}{5}(\frac{T}{\Theta_D})^3 = 2.57\times10^{-3} T^3 \ J/mol \cdot K$

德拜温度：$\Theta_D = (\frac{12\pi^4 N k_B}{5\times2.57\times10^{-3}})^{1/3} = 91 \ K$

Q03_06_002 设 N 个电子组成简并电子气，体积为 V，证明在 $T = 0K$ 时

1） 每个电子的平均能量 $\overline{U} = \frac{3}{5}E_F^0$

2） 自由电子气的压强满足 $pV = \frac{2}{3}\overline{U}$

☛ 金属中自由电子的能态密度：$N(E) = 4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E^{1/2}$

$T = 0K$ 时，费米分布函数：$f(E) = \begin{cases} 1 & (E \le E_F^0) \\ 0 & (E > E_F^0) \end{cases}$

每个电子的平均能量：$\overline{U} = \frac{\int_0^\infty E N(E) f(E) dE}{N}$

$\overline{U} = \frac{1}{N}\int_0^{E_F^0} 4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E^{1/2} E dE$，$\overline{U} = \frac{2}{5N}4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E_F^{0\,5/2}$

金属中的电子总数：$N = \int_0^\infty N(E) f(E) dE$，$N = \int_0^{E_F^0} 4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E^{1/2}dE = \frac{2}{3}4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E_F^{0\,3/2}$

将 N 代入 $\overline{U} = \frac{2}{5N}4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E_F^{0\,5/2}$ 得到：$\overline{U} = \frac{3}{5}E_F^0$

将电子气看作是理想气体，压强 $p=\frac{2}{3}n\bar{U}$， $p=\frac{2}{3}\frac{N}{V}\bar{U}$， $pV=\frac{2}{3}N\bar{U}$

Q03_07_001 InSb 的电子有效质量 $m_e=0.015m$，介电常数 $\varepsilon=18$，晶格常数 $a=0.6479\ nm$，计算

1) 施主的电离能

2) 基态的轨道半径

3) 如果施主均匀分布，相邻杂质原子的轨道之间发生交叠时，掺有的施主杂质浓度应高于多少？

☛ 电离能：$E_i=\frac{m^*q^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\varepsilon^2(2\hbar^2)}$， $E_i=\frac{0.015}{(18)^2}\frac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}$， $E_i=6.3\times10^{-4}\ eV$

基态的轨道半径：$a=\frac{4\pi\hbar^2\varepsilon\varepsilon_0}{m^*q^2}=\frac{18}{0.015}\frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{mq^2}=\frac{18}{0.015}a_0$， $a=62.4\ nm$

相邻杂质原子的轨道之间发生交叠，杂质原子之间的间距：$d=2a=124.8\ nm$

施主浓度：$n=\frac{1}{d^3}=5.1\times10^{28}/cm^3$

量和单位丛书（15）

固体物理学的量和单位

王以铭 编

计 量 出 版 社

1983·北京

量和单位丛书(15)

固体物理学的量和单位

李陕铭 编

计量出版社出版
(北京和平里11区7号)
北京计量印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　　各地新华书店经售

开本 787×1092 1/32　　印张 7/8
字数 17 千字　　印数 1—31 000
1983年11月第一版　　1983年11月第一次印刷
统一书号 15210·282
定价 0.15 元

说　　明

为了贯彻1981年7月14日经国务院批准的、由中国国际单位制推行委员会颁布的《中华人民共和国计量单位名称与符号方案（试行）》，“全国量和单位标准化技术委员会”提出了有关量和单位的15项国家标准（即GB3100，GB3101及GB3102.1—13），并已于1982年5月至7月先后经国家标准局批准发布（1983年7月1日起实施）。我们现在组织上述国家标准的起草人员编写了这套《量和单位丛书》，供各有关科学研究、文化教育、新闻出版、国防建设、国内外贸易、工农业生产、经济管理及政府机关人员使用参考。

对本丛书的意见，请寄北京市[illegible]112信箱SI办公室。

中国国际单位制推行委员会办公室

1982年12月

目　录

一、引　言

国家标准 GB 3102.13—82《固体物理学的量和单位》业已发布，自 1983 年 7 月1日起实施。本国家标准是目前已经制定的有关量和单位的一系列国家标准中的一个。作为技术法规和基础性标准，其它国家标准或者部颁标准都必须贯彻这些标准。而且，根据国家出版局和中国国际单位制推行委员会的文件规定，今后出版物中也必须采纳这些国家标准。不仅如此，由于这些国家标准规定了各个科学技术领域的最重要、最基本的物理量和单位，科技工作者、教育工作者、企业管理人员等几乎每天都要遇到这些量和单位；几乎每本科技著作和教科书，每篇科技论文中都会出现这些量和单位。因此，国家标准的贯彻实施是与我们每个人都有关的一件事。由此可见，这一系列国家标准的制定和贯彻，不仅是国民经济发展和科学技术发展的需要，而且有助于人们学习科学技术，进行科学研究，开展技术工作，有利于节约时间，提高工作效率。

二、GB3102.13—82的制定过程

GB3102.13—82由全国量和单位标准化技术委员会第八分委员会提出。在制订过程中，曾经向全国 100 多个有关高等院校、研究机构的专家发出征求意见的专函，并在1981年12月全国第 2 届半导体物理学术会议上散发本国家标准的草稿，征求意见。许多固体物理学的同行专家们对本国家标准的制定给以有力的支持，并提出了宝贵的意见，其中有些意

见已经反映在最后的定稿中。

在制定国家标准的过程中，遵循了以下几条主要原则：

（1）贯彻经国务院批准由中国国际单位制推行委员会颁布的《中华人民共和国计量单位名称与符号方案（试行）》。该方案是以国际单位制为基础的。

（2）在内容上，全面采用国际标准化组织（The International Organization for Standardization，简称ISO）“量、单位、符号、换算系数和换算表技术委员会”提出的ISO31/13—1981(E)(第二版)《固体物理学的量和单位》(《Quantities and Units of Solid State Physics》)的内容。

国务院1977年颁发的《中华人民共和国计量管理条例（试行）》规定，“对国际上通用的标准和国外先进标准，要认真研究，积极采用”。

当今世界上，各国之间的经济合作、贸易往来、文化交流日益增多。科学技术没有国界。各国之间交换出版物，召开国际性学术会议，科技人员互访进行学术交流，已经成为科学技术发展的一个必不可少的条件。鉴于国际标准ISO31/13—1981(E)是由27个国家的ISO成员机构（包括在固体物理学领域领先的美国、苏联、英国、西德、法国）赞成的，而且我国也已经参加了国际标准化组织（ISO），因此，我国的国家标准积极地采用了相应的国际标准。

（3）与现行上级、同级有关标准协调一致。各项国家标准应该协调一致。本国家标准的制定，充分考虑了GB3100—82《国际单位制及其应用》，GB3101—82《量、单位和符号的一般原则》中的有关规定以及GB 3102系列其它国家标准的内容。

在全国量和单位标准化技术委员会的诸分委员会中，负责制定本国家标准的第八分委员会成立和开展工作最晚。在

GB 3102 系列 13 项国家标准中，《固体物理学的量和单位》排在最后（与 ISO31 系列国际标准的次序相同）。因此，其它国际标准已经包括的物理量，本国家标准不再列出；本国家标准量的定义中涉及的物理量术语，都以其它国家标准为准。

（4）适当考虑我国现有的传统习惯。在本国家标准中，这条原则主要反应在“lattice”这个物理概念的中文名称或者“lattice”这个英文物理名词的中文译名上。固体物理学界的同行们都知道，“lattice”的中文名称历来有“点阵”和“晶格”两种。而且，关于哪一个名称在反映概念内容上更为贴切的问题，长期没有得到统一的或者公认的结论。双方都提出了值得考虑的理由。在“晶格”与“点阵”问题上的争鸣，给了我们一些有益的启示。

给一个科学概念以一个适当的、合乎科学的名称当然是一件有意义的事情。一个恰当的概念名词会使学习理解这个概念的人们得到词义上的提示，而且，当读到或听到这个词时，人们会“望词生意”，产生一些有益的联想或直观的形象。

我国科学家历来重视“正名”。有不少中文物理名词在词义的科学性上较之提出这些概念的科学家的本国语言名词更加高明。在本系列国家标准所规定的量的名词中就不乏此例。

但是，由于科学概念的复杂性、深刻性和抽象性，用一个简单的名词来确切地反映概念的内容往往只有相对的意义。这里，极端的例子就是科学技术中大量存在的以发明者、发现者或创始者的名字命名的物理量。这些量的名称具有纪念有关科学家的意义，而在与概念的联系上可以说只是一些“代号”而已。

基于这种认识，标准选用“点阵”和“晶格”两个名称，并且在引言中特意声明它们是等价的，其意图是不想贸然否定它们之中的任何一个，目前也不推荐使用其中的哪一个。从某种意义上也许可以说，“点阵”和“晶格”这两个名称在描述“lattice”这个物理概念上具有互相补充的作用。同时并列这两个名称的作法希望能够得到同行们的认可。

另一处是本国家标准的13—29项中的5个量。在国际标准ISO31/13—1981(E)(英文版）的13—29项中，5个量的英文名称是“electron number density”等。我们认为，以“number density”（数密度）作为单位体积内粒子数的名称是科学的。目前国际上比较常见的相应名称是“concentration”（如C.Kittel:《Introduction to solid state physics》）和“density”（如N.W.Ashcroft and N.D.Mermin:《Solid state Physics》）。国内常用的中文名称是“浓度”（如谢希德和方俊鑫编《固体物理学》，苟清泉编《固体物理学简明教程》，方俊鑫和陆栋主编《固体物理学》）和“密度”（如黄昆编著《固体物理学》）。

浓度(concentration)在GB3102.8—82和ISO31/8—1982(E)中出现，具有与此不同的含意和单位，那是指混合物中某种成分的物质的量除以混合物的体积，单位是摩尔每立方米（mol/m³）。密度(density)在GB3102.3—82和ISO31/3—1982(E)以及其它标准中出现，意为质量除以体积，单位为千克每立方米（kg/m³）。但是，这个系列的国际标准对于“concentration”和“density”的使用，看来没有统一和严格的规定。例如，在ISO31/13—1982(E)中，13—13项是“spectral concentration of vibrational modes”（点阵振动模式的密度，晶格振动模式的密度），13—17项是“density

of states"（态密度）。这里，"concentration"和"density"的使用大概主要还是根据习惯。因此，我们在13—29项中，对5个量的中文名称并列选用"电子浓度，电子数密度"等。

三、国际标准ISO31/13—1981(E)的概况

国际标准ISO 31/13《固体物理学的量和单位》由国际标准化组织ISO的"量、单位、符号、换算系数和换算表技术委员会"ISO/TC12提出，第一版于1974年9月由27个成员国通过，1975年由ISO在瑞士发布；第二版直接提交ISO大会，于1981年在瑞士发布，撤消并取代了第一版。第二版只对第一版作了不多几处的技术性修正。值得一提的是，例如13.2项的单位13—2a"reciprocal metre"（"每米"），在第二版中增加了同等地位的"metre to the power minus one"。后一种表述可以与负二次方、负三次方……的表述一致。

ISO 31/13—1981(E)共规定了40项61个物理量。根据国际标准的说明，它给出了有关领域中最重要的物理量。

也许会有人想，固体物理学的量就这么几个吗？考虑到固体物理学的广泛多样的学科分支，丰富深刻的科学内容，浩如烟海的文献资料，该列入国际标准的物理量似乎远远不止这些。

我们经过研究，认为这几十个量比较全面地概括了固体物理学的主要的物理量。

首先，物理量是用以定性地和定量地描述物理现象的概念。任一物理量可以定义为关于用以测量该物理量的两个实例之比（一个纯数）的操作的一个完全的规定（其中一个实例可以理解为该量的单位）。因此，不能以数值（取定了单

位）表示的物理概念、现象不计在内。

其次，ISO 31/13—1981(E) 排在有关各个科学技术领域中的量和单位的国际标准 ISO13系列的最末位。这意味着，一个固体物理学的量，如果同时也可以认为属于其它国际标准覆盖的学科范围，那么它就不再列入 ISO31/13。这类量的数量相当不少。

我们选取目前国际上最流行的固体物理学课本 C.Kittel 的"Introduction to Solid State Physics"作为例子，查一下最主要、最常见的量有哪一些。这本书自1953年问世以来已经出了五版，特点是概括的固体物理学各分支领域相当广泛，但对每个领域的叙述比较简要。因此，以这本书中出现的物理量作为一种典型观点也许不无根据。

根据不完全的统计，C.Kittel所著"Introduction to Solid State Physics"中涉及到的固体物理学的量，除去其它国际标准已经规定的以外，共约 57 个，其中大约 48 个属于由 ISO 31/13规定的61个物理量，约9个物理量没有规定。这9个没有规定的物理量为：structural factor（结构因子），form factor（形式因子），absolute thermoelecectr power（绝对温差电动势率），plasma frequency（等离子体频率），piezoelectric strain constant（压电应变常数），Curie constant（居里常数），mean field constant（平均场常数），Knight shift（奈特移动），density of dislocation（位错密度）.

从中应该可以看出，ISO 31/13 中规定的物理量的确是固体物理学中最重要、最常见的量。而且，事隔七年之后的第二版没有对第一版规定的量删去任何一个，也没有增加一个新的量，由此可见，本国际标准是相当稳定的，当然，每一位科技工作者都可以有自己的理解，根据各自的见解，也许已

列入的某一个量并不比某些未列入的量更重要多少，而某个未列入的量在重要性上并不比某些已列入的量稍逊。尽管如此，本国际标准看来仍能够为绝大多数科技工作者所接受。

与这些量一起给出的有符号和单位，它们都以表格的形式列出。大部分量都给出了定义，但是这些定义仅仅是为了识别、区分，未曾求其完备。

应当指出，本国际标准和其它有关标准的制定经历了一个过程。开始时，各个学科的国际性组织都试图对与本学科有关的物理量进行标准化。例如 International Union of Pure and Applied Physics, IUPAP（国际纯粹与应用物理联盟）的 Symbols, Units and Nomenclature Commission, SUN（符号、单位与术语委员会）曾经多次发表"Symbols, Units and Nomenclature in Physics"（《物理学中的符号、单位与术语》）。International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC(国际纯粹与应用化学联盟)的Commission I、1 on Symbols, Terminology and Units, STU（符号、术语与单位委员会 I、1）曾经发表"The IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units"（《IUPAC 物理化学量与单位的符号与术语手册》）。International Electrotechnical Commission, IEC（国际电气技术委员会）的技术委员会 IEC/TC 24 和 IEC/TC25, International Commission on Illumination, CIE（国际照明委员会）等国际性组织也发表了与本学科领域有关的物理量名称、符号与单位标准化方案。在这些标准化方案中，当然有许多交迭，也有不少不一致甚至相互矛盾之处，后来各个国际组织协商并作出决议不再出版彼此冲突的建议方案。

正是在这样的历史背景上，国际标准化组织（ISO）的技术委员会ISO/TC12负责起草和发布ISO31系列的国际标准。整个ISO31构成涉及各个科学技术领域中的量和单位的全面出版物。在起草ISO31各个国际标准的过程中，技术委员会ISO/TC12与各有关国际联盟和委员会进行密切的磋商和咨询。标准的草案根据ISO所有成员国组织的意见进行修订，并需征得多数成员国的赞同才能发表。所以，这些国际标准具有很高的科学性，普适性和权威性。

四、GB3102.13—82与ISO31/13的比较

本国家标准（GB 3102.13—82）在内容上全面参照国际标准ISO 31/13—1981(E)，只在很少几处做了一些必要的更动和技术性修正。具体地说，有以下几点：

1. 项目的删减

国家标准删去了ISO31/13—1981(E)中13—10.2项“费密圆波数”和13—10.3项“德拜圆波数”两个量。这两个量在科学技术中很少出现。国内出版的固体物理学著作中也几乎都没有这两个物理量。因此，只取其13—10.1项“圆波数”就已经能够满足需要了。

2. 量的识别性定义的修改

制定国家标准时，力求在不失识别性定义的简明扼要的特点的前提下，尽可能使其更科学、更合理、更全面一些。

3. 量的符号的修改

将ISO 31/13—1981(E)的13—29.1项“电子浓度”的符号“n, n_n, n_-”改为“n, n_N, n_P”；13—29.2项“空穴浓度”的符号“p, n_p, n_+”改为“p, p_N, p_P”。同时将这两项的

注解——“一般，下标 n 和 p 或者 - 和 + 用来分别表示电子和空穴”以及“n_n 和 n_p 还分别用于 p-n 结的 n 型区和 p 型区中的电子数密度”——去掉，并加上如下的注解：“下标 N 和 P 分别表示 N 型和 P 型半导体”。

国际标准ISO 31/13—1981(E)中电子浓度的符号和空穴浓度的符号，以及有关它们的注解，似乎有欠妥之处。第一，同一个字母 n 同时用来既表示电子浓度，也表示空穴浓度，只是下标有所区别。考虑到电子浓度和空穴浓度经常同时出现，这样做很容易引起混淆，而且与现有的习惯用法不同。第二，按照符号规定，n_p表示空穴浓度。但是，根据注解，n_p 还可以用来表示 p-n 结中 p 型区的电子浓度。这样的规定似乎不很合理，也不符合现有的习惯用法。然而，这种情况是完全可以避免的。本国家标准保留了 ISO 31/13 中电子浓度的符号 n，但是与 ISO 31/13 不同，字母 n 只表示电子的浓度，不再同时表示空穴的浓度。空穴浓度统一用 p（可以加下标）表示。下标 N 和 P 则分别表示半导体的导电类型。这样规定比较合理，也符合现有的习惯用法。

此外，国家标准在13—1.1，13—1.2，13—2.1，13—2.2，13—6.1，13—6.2，13—13 等项中并列选用了两个中文名称（点阵和晶格）；13—29.1至29.5项中也并列选用了两个中文名称（浓度和数密度）。针对这些情况，标准在量和单位表的前面特意做如下的申明：“考虑到不同学科已有的传统习惯，有些量并列选用两个中文名称，它们应是等价的”。这个申明的含意之一是，标准并不推荐使用二者之中的这一个或者那一个。两个名称中，“点阵”被放在“晶格”之前，“浓度”被放在“数密度”之前，这并不反映它们的“地位高低”或“得票多少”，这大致只是“按笔划为序”而已。

从目前国内出版的一些固体物理学著作来看，本国家

标准规定的40项59个量是固体物理学中最重要、最常见的物理量。以最近出版的方俊鑫、陆栋主编的《固体物理学》为例，这部著作取材广泛且新，叙述详略兼备。根据对它所做的不完全统计，情况与前面对 C.Kittel 的 Introduction to Solid State Physics 所作的分析大致相似。在书中出现的固体物理学的量中，大约不到50个已经包括在本国际标准中，没有被包括的大约有接近20个物理量，比起 C.Kittel 的书来要多一些。这可能是因为这本书的篇幅较长、涉及面较广的原因。

五、使用GB3102.13—82应该注意的问题

根据国家标准总局国标发〔1982〕277号文件，本国家标准与其它14项有关量和单位的国家标准，自1983年7月1日起实施。今后，其它国家标准或部颁标准、出版物等都必须贯彻这些标准。这里，我们特别呼吁在各高等院校、工厂、科研机构从事教学、科研的同志们，特别是固体物理学的同行们，在撰写著作、编写教材、发表论文时，使用的物理量的名称、单位、符号应注意与国家标准保持一致。

目前，固体物理学中比较流行的量的名称、符号、单位与本国家标准有出入的不算多。例如，标准中13—2.2项倒易点阵矢，倒格矢的符号"*G*"，往往也取为"*K*"。13—5项关于X射线被晶体衍射的布喇格条件中的"反射级"，有时也称为"衍射级"。13—11项关于点阵振动（晶格振动）的德拜模型中引入的截止（圆）频率"德拜（圆）频率ω_D"，在一些著作中没有给出专门名称，或者称为最大（圆）频率，符号也有用ω_m的。13—19项关于金属热导率、电导率的"洛伦兹系数"，常常被称为"洛伦兹数"或者"洛伦兹

比”．13—25项“功函数”往往称为“脱出功”．

下面简要说明一下有关量、符号、单位的规定中几个需要注意的问题。

1．关于量

在ISO 31/0《关于量、单位和符号的基本原则》中提到，某些量的向量或张量特性一般不予涉及．本国家标准13—30项“有效质量”这个物理量，在基本意义上是一个二阶张量，但是它在某些场合应用时只是标量．本国家标准并未指明它的张量特性，也没有使用二阶张量符号．

量的名称中放在方括号内（[]）的字在不致产生混淆的场合可以省略．

正如前面已经提到的那样，表格中与物理量一起给出的定义只是为了便于识别．这意味着这些国家标准并没有为物理量规定“标准定义”，这些定义只是为了明确无误地识别各个量是描述什么现象的概念．有些物理量，由于它们是基本量，或者属于描述日常生活上的概念，没有同时给出定义．如本国家标准中的13—8.1项“粒子位置矢量”，13—8.2项“离子平衡位置矢量”就可以看作这种情况．另一些物理量，如13—16.1项“声子平均自由程”，13—16.2项“电子平均自由程”，13—21项“物质a与b之间的温差电动势”，13—30项“有效质量”和13—37项“超导体能隙参数”，也没有对它们给出定义（在ISO 31/13中也没有给出定义），而且它们并不是基本量或属于描述日常生活的概念．没有对它们同时给出定义的原因可以理解为由于应用比较广泛等原因而不宜给出很简明的定义．当然，这些物理量即使不给出定义也不致引起误认或混淆．

2．关于符号

用于一个物理量的符号应该是国家标准中提出的符号．

物理量的符号用的是拉丁文或希腊文字母，而拉丁文字母表和希腊文字母表上大约只有80个左右可以分清大写和小写的字母。因此，不可能每个符号只代表唯一的一个物理量。当然，国际标准和国家标准对于符号的规定考虑了尽可能避免使一起出现的物理量的符号发生冲突，不过，这种符号上的冲突仍然不可能完全避免。而且，随着科学的发展，原来没有关系的几个量之间也可能会建立起新的联系，从而使这种冲突的场合增多。在少数可以预见有冲突的场合，国际标准和国家标准指出了解决的办法。例如，本国家标准13—8.1项“粒子位〔置〕矢〔量〕”的备注中指出，“为了区别电子和离子的位置矢量，分别使用小写和大写字母。”又如13—10项“〔圆〕波数”的备注中指出，“当需要区别k和玻耳兹曼常数时，后者可用k_s。当需要区别k和q时，q应该用于声子和磁振子，而k应该用于电子、中子之类的粒子。”13—30项“有效质量”的备注中指出，“m_n^*、m_p^*分别用于半导体中的电子和空穴。”13—35项的备注中指出，“T_c一般地用于临界温度，在容易混淆的场合，可用T_{cr}”。在其它更多的几个量的符号发生冲突的场合，也可以根据同样的原则处理。有时可以用黑体字母和普通字母来避免冲突，有时可以用大写字母代替小写字母，或者用小写字母代替大写字母，只要不因此引起混淆即可。

关于符号的规定，有一点值得注意。根据国际标准ISO 31/0《关于量、单位和符号的基本原则》中关于在印刷符号与数字方面的建议，量的符号不论是拉丁文或希腊文字母，都应该采用斜体（意大利式）印刷，而不采用正体（罗马式）印刷。虽然目前大部分有关的科技书籍都是这样印刷的，但是也有少数书籍对量的部分符号采用正体印刷，这是应该注意纠正的。

3. 关于单位

本国家标准规定的物理量的单位情况比较简单。与SI（国际单位制Système International d'Unités）同时列出的非国际单位制的单位，属于可以与SI并用的单位（由于它们的实际重要性或者由于它们在专门领域内的用途）有度、电子伏特（eV）和由它组成的单位；属于可以暂时与SI并用的单位有埃（Å）（推荐采用纳诺米，nm）和由它组成的单位。本国家标准没有涉及不应与SI并用的非国际单位制单位。

过去，在科学（而不是工程）著作和论文中，长度单位和一些导出单位习惯上采用厘米（cm）。如剩余电阻率的单位为欧姆厘米（Ω·cm），载流子浓度的单位为每立方厘米（cm^{-3}）。现在应该采用米（m），如欧姆米（Ω·m）、每立方米（m^{-3}）。与光的波长有关的长度及其导出单位或者极短的长度，习惯上采用埃（Å），如点阵基矢（晶格基矢）采用埃（Å）为单位，波数采用每埃（$Å^{-1}$）为单位。现在应采用米（m）或者纳诺米（nm），每米（m^{-1}）或者每纳诺米（nm^{-1}）为单位。电子能量或与之有关的能量往往采用电子伏特（eV）为单位，如功函数、禁带宽度、电离能、费密能量等。现在应该同时采用焦耳（J）为单位。

最后，本国家标准不给出物理量的量纲，但是，如果一个物理量是无量纲量，则在备注中说明。

制定与贯彻国家标准，是关系到我国社会主义现代化建设的一件大事，也与我们每个人都有直接关系。它不仅有利于经济和社会的发展，也有利于提高工作效率。可以设想一下，假如我们阅读的书籍、论文、资料中物理量的名称、单位和符号都是统一的，那该有多好啊！但是，为了达到这种境界，需要我们大家的努力，包括克服自己在量的名称、单位

和符号上某些与国家标准不相符合的习惯。我们从启蒙的时候起，就接触到一些物理现象和描述它们的概念，这些概念当然都有自己的名称。这些名称深深印在我们的脑子里，简直就象小伙伴的姓名那样是“天经地义”的。从中学时代起，随着定量地理解物理概念，量不仅有名称，还有符号和单位。这些量的名称、单位和符号，慢慢地变成我们的习惯，很少考虑到它们是否科学、是否合理的问题。例如，从小就习惯用同一个“克”来作为质量和重量的单位的人们，即使在出现了“牛顿”这个单位以后，也往往不愿意改变原有习惯。如果说我们几乎没有一个人在量的名称、单位、符号上的习惯用法完全符合这一系列国家标准，这大概不能算是武断。因此，为了贯彻国家标准，要求人们或多或少地改变自己的一些习惯用法，这也许并不过分。

在我们原有的习惯中，有一些并不那么合理，那么科学。国外有人把定义含糊不清的单位称为“赞齐巴尔”(Zanzibar)单位。这里有个小故事。有一位退休船长在赞齐巴尔岛上安了家，极少与人来往。他留恋自己的海上生涯，每天仍然虔诚地给他船上的精密时计上发条，让它好好走着。每天当他的时计指示正午时，他分秒不差地按照老习惯朝天鸣枪一响。一次，一位老朋友偶尔去拜访他，问起船长怎样校准他的时计。“哦”，他答道，“赞齐巴尔镇上有一位钟表匠，他有极可靠的时钟，我去那里买东西时，总要走过他的橱窗，用他的表来校正我的。”离开船长后，这位访问者来到这家钟表店，问钟表匠怎样校正他的时钟。“哦”，他答道，“岛那一头有一位老船长，人家告诉我，他对精确的时间着了迷，每天准确地在正午发一枪，于是我总是用他的时计来校正我的。”我们有些习惯，也有含糊不清之处，尽管看起来不那么可笑。例如，相当长时期以来，“卡路里”

（caloric）被认为是国际上确认的单位，但是却有不止一个“卡路里”。如果用国际上有明确定义的单位“焦耳”表示，这些卡路里从约 4.18 焦耳到约 4.20 焦耳的都有。因此，尽管许多人用惯了“卡路里”作为热量单位，现在仍然应当放弃使用它。

只要我们大家共同努力，这些国家标准必将得到认真、正确的贯彻，它也必将在我国社会主义现代化事业中发挥应有的作用。

序号	中 文	英 文	俄 文
1	点阵基矢 晶格基矢	fundamental lattice vectors	основной вектор решетки
2	点阵矢 格矢	lattice vector	вектор решетки
3	倒易点阵基矢 倒格子基矢	fundamental reciprocal lattice vectors	основной вектор обратной решетки
4	倒易点阵矢 倒格矢	reciprocal lattice vector	вектор обратной решетки
5	点阵平面间距 晶面间距	lattice plane spacing	шаг плоскости решетки
6	布喇格角	Bragg angle	угол Брэгга
7	反射级	order of reflexion	порядок отражения
8	短程序参量	short range order parameter	степень ближнего порядка
9	长程序参量	long range order parameter	степень дальнего порядка
10	伯格斯矢量	Burgers vector	вектор Бюргерса
11	粒子位矢	particle position vector	радиус-вектор частицы
12	离子平衡位矢	equilibrium position vector of ion	вектор равновесного положения иона
13	离子位移矢	displacement vector of ion	вектор индукции иона
14	德拜-瓦勒因子	Debye-Waller factor	фактор дебая-Уоллера
15	(圆)波数	(circular) wavenumber	(круговое)волновое число
16	德拜(圆)频率	Debye circular frequency	(круговая)частота дебая
17	德拜温度	Debye temperature	дебаевская температура

中、英、俄、德、法、日文名称对照表

德　文	法　文	日　文
Grundgittervektor	vecteur de réseau fondamental	基本格子ベクトル
Gittervektor	vecteur de réseau	格子ベクトル
Grundreziprokgitter-vektor	vecteur de réseau réciproque fondamental	基本逆格子ベクトル
Reziprokgitter vektor	vecteur de réseau réciproque	逆格子ベクトル
Gitterbeneabstand	période de la plan du réseau	結晶格子面間隔
Braggscher Winkel	angle de Bragg	ブラッグ角
Ordnung der Reflexion	ordre de réflexion	反射の级
Nahordnungsparameter	paramètre d'ordre proche voisin	短距離序パラメーター
Fernordnungsparameter	paramètre d'ordre à longue distance	長距離序パラメーター
Burgers-Vektor	vecteur de Burgers	ブルゲースベクトル
Teilchenortsvektor	vecteur de position particulière	粒子の位置ベクトル
Ionengleichgewichts-ortsvektor	vecteur de position d'equilibre ionique	イオン平衡位置ベクトル
Ionenverschiebungsvektor	vecteur dépla ement ionique	イオン變位ベクトル
Debye-Wallerscher Faktor	facteur de Debye-waller	デバイーウォラレル因数
(zirkulare) Wellenzahl	nombre d'onde (circulaire)	(圓)波数
Debyesche (Kreis) frequenz	fréquence (circulaire) de Debye	デバイ(圓)振動数
Debye-Temperatur	température de Debye	デバイ温度

序号	中　　文	英　　文	俄　　文
18	点阵振动模式密度 晶格振动模式密度	spectral concentration of vibrational modes	спектральная интенсивность собственного колебания
19	格临爱森参数	Grüneisen parameter	параметр Грюнейзена
20	马德隆常数	Madelung constant	постоянная маделунга
21	声子平均自由程	mean free path of phonons	средная длина свободного пробега фононами
22	电子平均自由程	mean free path of electrons	средная длина свободного пробега электронами
23	态密度	density of states	плотность состояний
24	剩余电阻率	residual resistivity	остаточное сопротивляемость
25	洛伦兹系数	Lorenz coefficient	коэффициент Лоренца
26	霍耳系数	Hall coefficient	коэффициент Холла
27	物质 a 与 b 之间的温差电动势	thermoelectro motive force between substance a and b	термоэлектродвижущая сила между веществом а и b
28	物质 a 和 b 的塞贝克系数	Seebeck coefficient for substances a and b	коэффициент Зеебека для вещества а и b
29	物质 a 和 b 的帕耳帖系数	Peltier coefficient for substances a and b	коэффициент Пельтье для вещества а и b
30	汤姆逊系数	Thomson coefficient	коэффициент Томсона
31	功函数	work function	работа выхода
32	里查逊常数	Richardson constant	постоянная Ричардсона

续表

德　文	法　文	日　文
spektrale Dichte der Eigenschwingung	densité spectrale de mode vibrationnelle	振動モードのスペクトル濃度
Grüneisenscher Parameter	paramètre de Grüneisen	グルーネイゾンパラメーター
Madelung-Konstante	constante de Madelung	マドルング定数
mittlere freie Weglange phononen	libre parcours moyen des phonons	phonon平均自由行程
mittlere freie Weglange elektronische	libre parcours moyen électronique	電子平均自由行程
Zustandsdichte	densité de états	態密度
spezifischer Restwiderstand	résistivité résiduelle	残留比抵抗
Lorenz-Koeffizient	coefficient de Lorenz	ローレンツ係数
Hall-Koeffizient	coefficient de Hall	ホール係数
thermoelektromotorische Kraft zwischen Substanz a und b	force thermoélectromotrice entre les matiéres a et b	物質aとbの間に熱起電力
Seebeck-Koeffizient für Substanz a und b	coefficient de Seebeck pour matières a et b	物質aとbのセーベック係数
Peltier-Koeffizient für Substanz a und b	coefficient (de) Peltier pour matières a et b	物質aとbのペルチェ係数
Thomson-Koeffizient	coefficient de Thomson	トムソン係数
Austrittsarbeit	fonction de travail	仕事関数
Richardsonsche Konstante	constante de Richardson	リチャルドソン定数

序号	中　　文	英　　文	俄　　文
33	费密能量	Fermi energy	энергия Ферми
34	禁带宽度	gap energy	энергетическая щель
35	施主电离能	donor ionization energy	донорная ионизационная энергия
36	受主电离能	acceptor ionization energy	акцепторная ионизационная энергия
37	费密温度	Fermi temperature	температура Ферми
38	电子浓度 电子数密度	electron number density	электронная численная плотность
39	空穴浓度 空穴数密度	hole number density	дырочная численная плотность
40	本征载流子浓度 本征载流子数密度	intrinsic number density	собственная численная плотность
41	施主浓度 施主数密度	donor number density	донорная численная плотность
42	受主浓度 受主数密度	acceptor number density	акцепторная численная плотность
43	有效质量	effective mass	эффективная масса
44	迁移率比	mobility ratio	отношение подвижности
45	弛豫时间	relaxation time	время релаксации
46	载流子寿命	carrier life time	время жизни носителей
47	扩散长度	diffusion length	диффузионная длина
48	交换积分	exchange integral	обменный интеграл
49	居里温度	Curie temperature	температура Кюри
50	奈耳温度	Néel temperature	температура Нееля

续表

德　文	法　文	日　文
Fermi-Energie	énergie de Fermi	フェルミエネルギー
Energielücke	écart énergefique	エネルギー・ギャップ
Donatorionisierungs-energie	énergie d'ionisation donatrice	ドナー電離エネルギー
Akzeptorionisierungs-energie	énergie d'ionisation acceptrice	アクセプター電離エネルギー
Fermi-Temperatur	température de Fermi	フェルミ温度
Elektronenanzahldi-chte	densité numérique électronique	電子数密度
Defektelektronenan-zahldichte	densité numérique par trous	正孔数密度
Eigenanzahldichte	densité numérique intrinsèque	固有数密度
Donatoranzahldichte	densité numérique donatrice	ドナー数密度
Akzeptoranzahldichte	densité numérique acceptrice	アクセプター数密度
effektive Masse	masse effective	有效質量
Beweglichkeitverhä-ltuis	rapport de mobilité	移動度の比
Relaxationszeit	temps de relaxation	缓和時間
Trägerlebensdaner	durée de vie porteuse	キャリヤ寿命時間
Diffusionslänge	longueur de diffusion	拡散長さ
Austauschintegral	intégrale d'échange	引換積分
Curie-Temperatur	température de Curie	キュリー温度
Néel-Temperatur	température de Néel	ネル温度

序号	中　文	英　文	俄　文
51	超导体转变温度	superconductor transition temperature	критическая температура в сверхпроводящее состояние
52	热力学超导临界〔磁〕场强〔度〕	thermodynamic critical field strength	термолиэлектрическая напряженность критического поля
53	下临界〔磁〕场强〔度〕	lower critical field strength	нижняя напряженность критического поля
54	上临界〔磁〕场强〔度〕	upper critical field strength	верхняя напряженность критического поля
55	超导体能隙参数	superconductor energy gap parameter	ширина энергетической щели
56	伦敦穿透深度	London penetration depth	глубина проникновения Лондона
57	相干长度	coherence length	длина когерентности
58	朗道—京茨堡参量	Landau-Ginzburg parameter	степень Ландау-Гинзбурга
59	磁通量子	fluxoid quantum	квант флюксоида

德　文	法　文	日　文
Sprungtemperatur	température transition du supraconducteur	超導體せんい（遷移）温度
thermodynamische kritische Feldstärke	intensité de champ critique thermodynamique	熱力學的臨界場の強度
untere kritische Feldstärke	intensité de champ critique inférieure	下部臨界磁場の強度
oberer kritische Feldstärke	intensité de champ critique supérieur	上部臨界磁場の強度
Energielückenparameter 〈Supraleitfähigkeit〉	parametre de lacune énergétique 〈supraconductibilité〉	超伝導体のエネルギー間隙パラメーター
Londonsche Eindringungstiefe	profondeur de pénétration de London	ロンドン透過深さ
Kohärenzlänge	longueur de cohérence	干渉長さ
Landau-Ginzburg-parameter	paramètre de Landau-Ginzburg	ランダウ－ギンツブルグ
Fluxoidquant	quantum du fluxoide	磁束量子